

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

DISSERTATION

**Degradation von Li-reichen
 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-x)\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$
Nanokompositen als Aktivmaterial für
Lithium-Ionen Batterien**



*Vom Fachbereich 11, Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von
Dipl.-Ing. Lars RIEKEHR aus Groß-Gerau*

Referent: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Tag der Einreichung: 23.05.2016

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2016

Darmstadt 2016

D17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, Lars RIEKEHR, die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Degradation von Li-reichen $x\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-x)\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Nanokompositen als Aktivmaterial für Lithium-Ionen Batterien“ ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Unterschrift:

Datum:

Inhaltsverzeichnis

Erklärung zur Dissertation	i
Inhaltsverzeichnis	ii
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Die Lithium-Ionen Batterie	3
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer LIB	3
2.1.2 Aktivmaterialien für die positive Elektrode	5
2.1.3 Aktueller Stand der Technik in der Industrie	17
2.2 Beugungsmethoden	18
2.2.1 Röntgenbeugung	19
2.2.2 Elektronenbeugung	20
2.3 Das Transmissionselektronenmikroskop	21
2.3.1 Aufbau und Justage	21
2.3.2 Feinbereich Elektronenbeugung	23
2.3.3 Hellfeld: Massen- und Dickenkontrast	23
2.3.4 Hellfeld: Beugungskontrast	24
2.3.5 Dunkelfeld	24
2.3.6 Hochauflösendes TEM (HRTEM)	24
3 Experimentelle Durchführung	27
3.1 Materialsynthese	27
3.2 Zellbau und elektrochemische Charakterisierung	28
3.3 Synchrotron-Pulverbeugung	31
3.4 TEM-Methoden	32
4 Ergebnisse und Auswertung	35
4.1 Elektrochemische Charakterisierung der Aktivmaterialien	35
4.1.1 Auswertung der Kapazitätsbeiträge und Abschätzung der anioni- schen Beteiligung am Ladungsausgleich während des Formierzyklus	35
4.1.2 Lade- und Entladekurven der fünf und 70 Zyklen Testzellen	40

4.1.3	Zuordnung der Redoxpeaks in den inkrementellen Lade- und Entladekurven	40
4.1.4	Auswertung der experimentellen dQ/dV-Kurven	46
4.1.5	Zusammenfassung der elektrochemischen Charakterisierung	52
4.2	Strukturanalyse der pristine Materialien	53
4.2.1	TEM-Simulationen zur Interpretation der TEM-Nanostrukturanalyse	54
4.2.2	Experimentelle Ergebnisse der TEM-Analyse	61
4.2.3	SRD-Strukturanalyse mittels Rietveldverfeinerung	83
4.2.4	Quantifizierung der Li ₂ MnO ₃ -Domänenengröße mit DIFFaX	95
4.2.5	Zusammenfassung der Strukturanalyse der pristine Materialien	100
4.2.6	Korrelation der pristine Nanokompositstruktur mit den elektrochemischen Eigenschaften des ersten Zyklus	103
4.3	Strukturanalyse der zyklisierten Proben	105
4.3.1	TEM-Nanostrukturanalyse der zyklisierten Li-reichen NCM Aktivmaterialien	106
4.3.2	SRD-Rietveldanalyse der zyklisierten Materialien	139
4.3.2.1	Zuordnung der beiden R $\bar{3}$ m-Phasen im ermüdeten Zustand	157
4.3.3	Zusammenfassung der Strukturanalyse der zyklisierten Materialien	160
4.3.4	Korrelation der Nanostruktur der zyklisierten Nanokomposite mit den elektrochemischen Eigenschaften	162
4.4	<i>In-situ</i> Synchrotron-Pulverbeugung während des ersten Zyklus	167
4.4.1	Galvanostatische Lade- und Entladekurven der <i>in-situ</i> Testzellen	168
4.4.2	<i>In-situ</i> SRD-Analyse von CP55-2	169
4.4.3	<i>In-situ</i> SRD-Analyse von CP73	172
5	Diskussion und Fazit	177
5.1	Modellbildung und mögliche Erklärungen für die Abhängigkeiten von der Kompositstruktur	177
5.1.1	Reversible Sauerstoff-Redoxaktivität und pristine Nanostruktur	177
5.1.2	LiMnO ₂ -Formierung	180
5.1.3	Entstehung von Nanozwillingen und der spinellartigen Komponente	184
5.2	Fazit	185
A	Zwillingsbeziehungen	188
	Literaturverzeichnis	194
	Danksagung	206
	Lebenslauf	208

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie	4
2.2	Die Strukturen im ccp-O-Gitter	6
2.3	Ternäres Phasendiagramm von LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2	7
2.4	Die drei quasi-äquivalenten Li_2MnO_3 -Zonenachsen	10
2.5	Elektrochemische Eigenschaften von Li_2MnO_3	11
2.6	TEM-Nanostrukturanalyse eines Li-reichen Komposits	14
2.7	EC-Eigenschaften Li-reicher Kompositmaterialien	15
2.8	Verdichtung nach Tran et al.	16
2.9	Entwicklung kommerzieller Batterien	18
2.10	Kinematische und dynamische Streuung	20
2.11	Skizze Jeol JEM 2100F	22
2.12	Amplitudenkontrast im TEM	23
2.13	Kontrast-Transfer-Funktion und HRTEM-Muster	26
3.1	Herstellung des Kathodenverbunds	29
3.2	Aufbau Knopfzelle	30
3.3	HRTEM Bildaufbereitung	34
4.1	Spannungsprofile des ersten Zyklus	37
4.2	Spannungsprofile der fünf und 70 Zyklen Testzellen aller Proben	41
4.3	Literaturvergleiche zur Auswertung der dQ/dV -Kurven	42
4.4	Literaturnachweise für peroxoartige Anionen	45
4.5	dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP55-1	47
4.6	dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von MS55	48
4.7	dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP55-2	49
4.8	dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP37	51
4.9	dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP73	52
4.10	SAED-Simulationn der $[\bar{1}\bar{1}0]_h$ -Zonenachse	55
4.11	SAED-Simulationen der $[100]_h$ -Zonenachse	56
4.12	HRTEM-Simulation von defektfreien Stapelfolgen	57
4.13	HRTEM-Simulation von Multiphasenmodellen mit Domänengrenzen	58
4.14	HRTEM-Simulation von Multiphasenmodellen mit Zwillingsorientierungen	59
4.15	DIFFaX-Simulation der $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Zonenachse zur DF-Analyse	61
4.16	Übersichtsbild CP55-1-Partikel	62
4.17	HRTEM-Analyse des CP55-Materials	64
4.18	Modell zur Implementierung von Nickel und Kobalt in eine defektfreie C2/m-Übergangsmetalllage	65
4.19	Li_2MnO_3 und NCM-Überstruktur	67

4.20	Übersichtsbild MS55-Partikel	68
4.21	HRTEM-Analyse des MS55-Materials	69
4.22	Übersichtsbild CP55-2-Partikel	70
4.23	HRTEM-Analyse eines CP55-2-Partikels	71
4.24	Übersichtsbild CP37-Partikel	72
4.25	HRTEM-Analyse des CP37-Materials	73
4.26	Übersichtsbild CP73-Partikel	74
4.27	HRTEM-Analyse des CP73-Materials	75
4.28	SAED-Zwillingsanalyse der $[100]_h$ -Zonenachse	77
4.29	Zwillingsanalyse der $[100]_h$ -Zonenachse	78
4.30	Atommodell Haupt- und Zwillingsorientierung	79
4.31	SAED-Zwillingsanalyse der $[\bar{1}00]_h$ -Zonenachse	81
4.32	DF- und HRTEM-Zwillingsanalyse der $[\bar{1}00]_h$ -Zonenachse	82
4.33	Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP55-1	87
4.34	Grafische Darstellung der aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Parameter	89
4.35	Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von MS55	91
4.36	Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP55-2	92
4.37	Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP37	94
4.38	Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP73	96
4.39	Strukturmodell der DIFFaX-Schichten	97
4.40	XRD-DIFFaX-Simulation der C2/m-Reflexe	99
4.41	Grafische Darstellung der Nanokompositstrukturen	102
4.42	TEM-Analyse von formiertem CP55-1	107
4.43	TEM-Analyse von CP55-1 nach dem fünften Zyklus	108
4.44	$[\bar{1}00]_h$ -TEM-Analyse von CP55-1 nach dem 70. Zyklus	110
4.45	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse eines CP55-1-Partikels nach dem 70. Zyklus	111
4.46	Konfiguration in den ursprünglich monoklinen Blöcken nach LiMnO ₂ -Formierung	112
4.47	$[100]_h$ -TEM-Analyse von MS55 nach dem Formierzyklus	113
4.48	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von MS55 nach dem Formierzyklus	115
4.49	$[100]_h$ -TEM-Analyse von MS55 nach dem fünften Zyklus	117
4.50	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von MS55 nach dem fünften Zyklus	118
4.51	$[100]_h$ -TEM-Analyse von MS55 nach dem 70. Zyklus	119
4.52	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von MS55 nach dem 70. Zyklus	120
4.53	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP55-2 nach dem Formierzyklus	122
4.54	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP55-2 nach dem Formierzyklus	123
4.55	$[100]_h$ -TEM-Analyse von fünf mal zyklisiertem CP55-2	124
4.56	Atommodell der Partikeloberflächen	125
4.57	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von fünf mal zyklisiertem CP55-2	126
4.58	$[100]_h$ -TEM-Analyse von 70 mal zyklisiertem CP55-2	127
4.59	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von 70 mal zyklisiertem CP55-2	128
4.60	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP37 nach dem Formierzyklus	129
4.61	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP37 nach dem Formierzyklus	130
4.62	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP37 nach dem fünften Zyklus	131
4.63	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP37 nach dem fünften Zyklus	132
4.64	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP37 nach dem 70. Zyklus	133

4.65	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP37 nach dem 70. Zyklus	134
4.66	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP73 nach dem Formierzyklus	135
4.67	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP73 nach dem Formierzyklus	137
4.68	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP73 nach dem fünften Zyklus	138
4.69	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP73 nach dem fünften Zyklus	139
4.70	$[100]_h$ -TEM-Analyse von CP73 nach dem 70. Zyklus	140
4.71	$[1\bar{1}0]_h$ -TEM-Analyse von CP73 nach dem 70. Zyklus	141
4.72	$R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller CP55-1-Proben	144
4.73	Parameter aus Rietveldverfeinerung von CP55-1 in allen Zyklierzuständen	145
4.74	Parameter aus Rietveldverfeinerung von CP55-1 in allen Zyklierzuständen mit Freigabe von a_{h-1}	147
4.75	Detailansichten der wichtigsten Winkelbereiche aus den Synchrotron-Dif- fraktogrammen aller Aktivmaterialien	148
4.76	$R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller MS55-Proben	150
4.77	Grafische Auftragung der Gittermetrik über Zyklenzahl aller Proben . . .	151
4.78	$R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller CP55-2-Proben	153
4.79	$R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller CP37-Proben	154
4.80	$R\bar{3}m$ Rietveldverfeinerung aller CP73 Proben	156
4.81	Schematisches Kompositmodell der ermüdeten Proben	159
4.82	Schematische Kompositmodelle der ermüdeten Proben	162
4.83	Lade- und Entladekurven der <i>in-situ</i> SRD Testzellen	168
4.84	Veränderung der Gitterparameter <i>in-situ</i> SRD	174
4.85	Trivakanz und Lithium in Tetraederlücke	175
4.86	Atommodell eines Nanozwillings und Spinellstruktur	176
5.1	Modell der Zustandsdichte	179
5.2	Modell für die LiMnO_2 -Formierung	182
A.1	Hauptrichtungen der Kristallstrukturen in $[100]_h$ -Matrixorientierung . . .	188
A.2	Hauptrichtungen der Kristallstrukturen in $[1\bar{1}0]_h$ -Matrixorientierung . . .	189
A.3	Zwillingsorientierungen der Kristallstrukturen in $[100]_h$ -Matrixorientierung	190
A.4	Zwillingsorientierungen der Kristallstrukturen in $[1\bar{1}0]_h$ -Matrixorientierung	191
A.5	SAED-Diffraktogramme der Kristallstrukturen in $[100]_h$ -Matrixorientierung	192
A.6	SAED-Diffraktogramme der Kristallstrukturen in $[1\bar{1}0]_h$ -Matrixorientierung	193

Tabellenverzeichnis

2.1	Gitter und Basis der $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ -Struktur	6
2.2	Gitter und Basis von Li_2MnO_3	9
3.1	Aktivmassen der verwendeten Testzellen	30
4.1	Kapazitätsbeiträge der unterschiedlichen Komponenten in der jeweiligen Zusammensetzung im ersten Zyklus	39
4.2	Redox-Peak Zuordnung	46
4.3	QSTEM-Parameter	57
4.4	Symmetriebeziehungen zwischen der $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ -, $\text{R}\bar{3}\text{m}$ - und C2/m -Phase und deren Zwillingsbeziehungen	76
4.5	Theoretische Metrik eines $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Zwillings	80
4.6	C2/m - und $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Strukturmodell für Rietveldverfeinerung der pristinen Materialien	86
4.7	R-Gütefaktoren der Rietveldverfeinerungen der pristinen Pulverproben . .	88
4.8	Differenzen zwischen der Metrik der $\text{R}\bar{3}\text{m}$ - und der C2/m -Phase aus der Rietveldverfeinerung	89
4.9	Gitter und Basis der Spinell-Struktur	95
4.10	DIFFaX-Modellparameter	98
4.11	Zusammenfassung der Nanokompositstruktur	101
4.12	Zusammenfassung der elektrochemischen und der Nanostrukturanalyse . .	104
4.13	$\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Strukturmodell für die zyklisierten Materialien	143
4.14	R-Gütefaktoren der $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Rietveldverfeinerungen aller Proben	143
4.15	Zusammenfassung der elektrochemischen und der Strukturanalyse bei fortgeführter Zyklierung	166
4.16	$\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Strukturmodell für die <i>in-situ</i> SRD Rietveldverfeinerung	167

Kapitel 1

Einleitung

Mobile Energiespeicher, wie zum Beispiel elektrochemisch gespeicherte Energie in Form von Batterien, sind eine Schlüsseltechnologie der Zukunft. Zum einen steigt der Bedarf an mobilen technischen Geräten wie Smartphones und Laptops rasant an, weshalb generell ein zunehmender Bedarf an mobilen Energiespeichern besteht. Aus diesem Grund ist es notwendig Möglichkeiten zu finden, Batterien in einem großen Maßstab kostengünstig herzustellen. Zum anderen führt der zunehmende Energiehunger von mobilen Geräten zu der Notwendigkeit Energiespeichersysteme mit einer höheren spezifischen Kapazität, also mehr gespeicherter Energie pro Volumen beziehungsweise Masse, zu entwickeln. Das gleiche gilt für die Verwendung von Batterien als Energiespeicher für Elektrofahrzeuge. Hier treten die momentanen Unzulänglichkeiten offen zu Tage: Bisher gibt es kein batteriebetriebenes Auto, welches es mit einem kraftstoffbetriebenen Auto in puncto Kaufpreis und Reichweite aufnehmen kann. Die zunehmende Luftverschmutzung in den Ballungsräumen und die politisch motivierte Abkehr von den fossilen Brennstoffen fordert die Entwicklung innovativer Batterietypen, welche die Anforderungen an kostengünstigere Produktionsbedingungen bei gesteigerter Kapazität (und gewährleisteter Sicherheit), erfüllen. Die Lithium-Ionen Batterie ist nach aktuellem Stand der Technik der Batterietyp mit der höchsten spezifischen Energie. Allerdings stoßen die zur Zeit verwendeten Kathodenaktivmaterialien, was die Kapazität betrifft, an ihre physikalischen Grenzen. Diese sind über die Eigenschaften der strukturellen Stabilität und der Fähigkeit des Aktivmaterials reversibel oxidiert beziehungsweise reduziert zu werden, gegeben. Letztere physikalische Limitation der Kapazität ist im Allgemeinen an die Fähigkeit der Übergangsmetalle geknüpft, reversibel ihre Oxidationsstufe zu verändern, um den Ladungsausgleich für die Lithium Ein- und Auslagerung zu gewährleisten. Die Materialklasse der Li-reichen Nanokomposite zeigt, dass diese Limitation überwunden werden kann und auch dem Sauerstoff variierende Oxidationsstufen nachgewiesen

werden können, und somit eine aktive Teilnahme am Ladungsausgleich. Unter Miteinbezug eines anionischen Redoxprozesses sind wesentlich höhere theoretische Kapazitäten möglich. Zusätzlich besitzt diese Materialklasse einen hohen Mangananteil, weshalb sie aufgrund des niedrigeren Rohstoffpreises das Potential besitzt günstiger zu sein, als zum Beispiel das immer noch weit verbreitete Aktivmaterial LiCoO_2 . Neben den erwünschten Eigenschaften einer anionischen Redoxaktivität kommt es für die Li-reichen Nanokomposite jedoch mit fortschreitender Zyklierung zu Veränderungen der Nanostruktur, was die elektrochemische Charakteristik negativ beeinflusst. Dies äußert sich in der Formierung einer Spinellstruktur und einem damit verbundenen Abfall der mittleren Spannung. Dadurch geht die positive Eigenschaft eines hohen mittleren Spannungsniveaus dieser Materialklasse verloren und ein kommerzieller Einsatz als Kathodenaktivmaterial ist nach aktuellem Stand der Forschung noch nicht sinnvoll. Um einen besseres Verständnis für die reversible anionische Redoxaktivität und die mit zunehmender Zyklierung fortschreitende Degradation des Aktivmaterials zu bekommen, geht diese Arbeit im Wesentlichen zwei Fragen nach: Welchen Einfluss hat die ursprüngliche, pristine Nanokompositstruktur der Li-reichen Kathodenaktivmaterialien auf die anionische Redoxaktivität? Und wie wirkt sich die Veränderung der Nanokompositstruktur mit fortschreitender Lithium Aus- und Einlagerung auf die elektrochemischen Eigenschaften aus?

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Die Lithium-Ionen Batterie

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen über Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie (LIB) vorgestellt. Es werden die Haupteigenschaften der einzelnen Komponenten und deren Funktion in der LIB beschrieben. Hervorgehoben werden die kommerziell erfolgreichsten schichtartigen Kathodenaktivmaterialien mit ihren strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften. Anschließend wird etwas detaillierter die in dieser Arbeit untersuchte Materialklasse der Li-reichen Nanokomposite beschrieben und abschließend ein kurzer Blick auf die Entwicklung kommerzieller LIBs seit deren Markteinführung im Jahre 1991 geworfen.

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer LIB

Der Aufbau einer LIB ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Sie besteht aus einer Anode, einer Kathode, einem Elektrolyten und einem Separator, verpackt in einem geschlossenen Gehäuse. Streng genommen handelt es sich nicht um eine Batterie, sondern um eine einzelne elektrochemische Zelle. Umgangssprachlich wird diese als Batterie bezeichnet. Auch die Begriffe Anode und Kathode sind für eine reversible elektrochemische Zelle problematisch, da die Begriffe über die Oxidations- beziehungsweise Reduktionsreaktion definiert sind. Dieser Prozess wechselt beim Lade-/Entladevorgang die Seiten, weshalb die Einführung der Begriffe negative wie positive Elektrode sinnvoll ist. Da sich die Begriffe bis heute nicht durchgesetzt haben, werden auch in dieser Arbeit Anode/negative Elektrode und Kathode/positive Elektrode synonym verwendet.

Die Möglichkeit von Anode wie Kathode, Lithium-Ionen chemisch zu binden beruht auf dem Prinzip der Interkalation. Dabei können Lithium-Ionen in eine Kristallstruktur

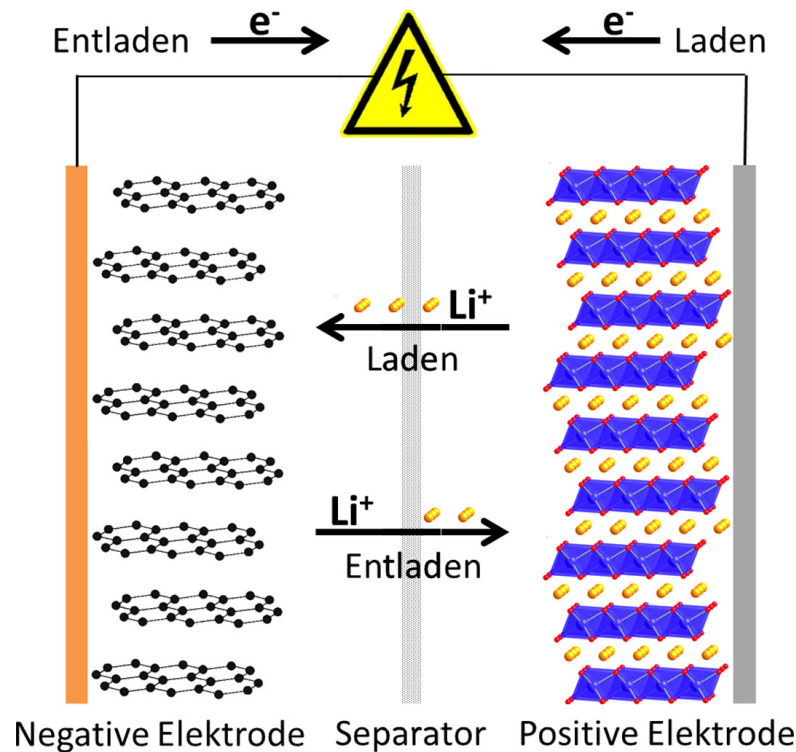


ABBILDUNG 2.1: Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie mit den vier Komponenten negative Elektrode, positive Elektrode, Separator und Elektrolyt.

ein- und ausgelagert werden, ohne dabei den grundsätzlichen Charakter des Wirtsgitters zu verändern. Während des Ladevorgangs wird eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt, wodurch ein Elektronentransfer stattfindet und Übergangsmetalle in der positiven Elektrode oxidiert werden. Zeitgleich diffundieren Lithium-Ionen durch den Elektrolyten und lagern sich in der negativen Elektrode ein, um das Ladungsgleichgewicht zu erhalten. Beim Entladeprozess läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung spontan ab. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der LIB genauer beschrieben.

Elektrodenkomposit - Der Elektrodenkomposit für Anode wie Kathode besteht aus einem Polymer, Leitruß und dem Aktivmaterial, welches an einer Metallfolie haftet. Als Polymer wird standardmäßig PVDF (Polyvinylidenfluorid) verwendet. Es hat die Aufgabe, den pulverförmigen Leitruß und das Aktivmaterial zu binden. Das Leitruß dient zur elektrischen Kontaktierung des Aktivmaterials im Elektrodenkomposit. Die Metallfolie bietet mechanische Stabilität und garantiert gute elektrische Kontaktierung und Querleitfähigkeit über die Fläche der Elektrode. Für die negative Elektrode wird üblicherweise eine Art Graphit als Aktivmaterial verwendet und eine Kupferfolie. Die positive Elektrode haftet auf einer Aluminiumfolie und als Aktivmaterialien kommen verschiedene Übergangsmetalloxide in Frage (siehe Abschnitt 2.1.2).

Separator - Als Separator wird normalerweise ein poröser Film aus Polyolefin verwendet. Der Separator trennt die positive und negative Elektrode und vermeidet somit zellinterne elektrische Kurzschlüsse. Er trägt aber auch wesentlich zur Sicherheit von

LIBs bei. Ein moderner Separator ist ein Laminat aus drei porösen Polymerfilmen, wobei die äußeren beiden Schichten einen höheren Schmelzpunkt haben als der innere. Für den Fall einer Fehlfunktion, welche eine starke Wärmeentwicklung zur Folge haben kann, schmilzt der innere Polymerfilm und die Poren schließen sich, während die äußeren beiden Filme stabil bleiben. Dadurch wird eine weitere Diffusion von Lithium-Ionen verhindert und die Reaktion gestoppt. Über diese sogenannte Shutdown-Funktion kann die fatale Fehlfunktion der LIB, auch „thermal-runaway“ genannt, vermieden werden. Die Porengröße im Separator lässt sich über geeignete Verfahren einstellen und ist darauf optimiert, den Lithium-Ionen Diffusionsstrom nicht zu behindern, ohne dabei die Sicherheit einzuschränken.

Elektrolyt - Die wichtigsten Eigenschaften des Elektrolyten sind uneingeschränkter Lithium-Ionen Transport, schwere Entflammbarkeit und gute Stabilität in einem Spannungsfenster von 0 V bis 5 V. Die Aufgabe, einen Elektrolyten zu finden, welcher alle diese Anforderungen befriedigend erfüllt, ist anspruchsvoll. Der konventionelle Elektrolyt ist eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), dem das Leitsalz LiPF_6 beigemischt wird. EC hat eine hohe dielektrische Konstante und ist somit in einem großen Potentialfenster stabil. Wegen seiner hohen Viskosität ist die Lithium-Ionen Diffusion allerdings nicht optimal. DMC hat eine geringe Viskosität, ist aber deutlich weniger stabil bei hohen Potentialen. Durch Mischen der beiden Lösungsmittel werden beide Eigenschaften optimiert. Die Entflammbarkeit des Elektrolyten und weitere Eigenschaften lassen sich durch die Zugabe von Additiven beeinflussen.

2.1.2 Aktivmaterialien für die positive Elektrode

Seit der Einführung der LIB mit dem Aktivmaterial LiCoO_2 wird viel Aufwand betrieben, um alternative Materialien mit höherer Kapazität und besserer Zyklenstabilität zu finden. Bei diesen Materialien handelt es sich im Normalfall um Übergangsmetalloxide mit Schicht- oder Tunnelstrukturen, in welche Lithium aus- und eingelagert werden kann. Die Schicht- oder Tunnelstrukturen sorgen für ideale Lithiumdiffusion entlang der Kanäle. Das Übergangsmetall mit seinen flexiblen Oxidationsstufen ist der redoxaktive Part und sorgt für Ladungsneutralität während des Zyklierens [1]. Typische Vertreter dieser Materialklasse gehören zu den Strukturtypen der Spinelle, Olivine und Übergangsmetallschichtoxide [2].

In dieser Arbeit wird die Materialklasse der sogenannten Li-reichen Nanokomposite untersucht. Dabei handelt es sich um einen Nanokomposit aus den beiden Komponenten $\text{Li}(\text{Übergangsmetall})\text{O}_2$ ($\text{Li}(\text{ÜM})\text{O}_2$) und Li_2MnO_3 . Im Folgenden werden erst die

Schichtstrukturen $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ und Li_2MnO_3 als alleinstehende Strukturen mit ihren elektrochemischen Eigenschaften vorgestellt, bevor ein Literaturüberblick zu den speziellen Eigenschaften der Li-reichen Nanokomposite gegeben wird.

Schichtstrukturen vom Typ $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$

In den $R\bar{3}m$ -Schichtstrukturen vom Typ $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ werden die Oktaederplätze des rhomboedrisch verzerrten, kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters (ccp-O-Gitter) alternierend mit Lithium und Übergangsmetall besetzt, wie in Abbildung 2.2 b) dargestellt. Tabelle 2.1 fasst Gitter und Basis der Struktur zusammen. Obwohl das Sauerstoffgitter aufgrund der rhomboedrischen Verzerrung keine kubische Symmetrie aufweist, wird es im folgenden Verlauf der Arbeit ccp-O-Gitter genannt, da es über die kubische Symmetrie der nicht isomorphen $\text{Fm}\bar{3}m$ -Obergruppe abgeleitet werden kann.

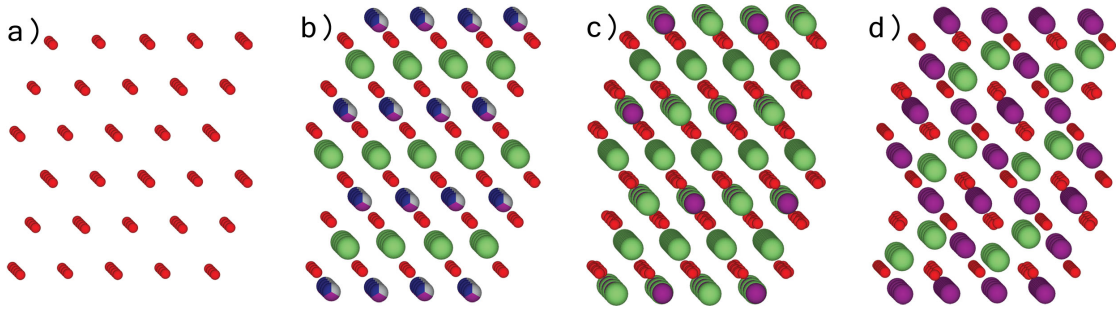


ABBILDUNG 2.2: Die Strukturen im kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitter. a) Das kubisch dicht gepackte Sauerstoffgitter ist die Grundlage für b) die $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ -Schichtstruktur, c) die Li_2MnO_3 -Schichtstruktur und d) die LiMn_2O_4 -Spinellstruktur.

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z	Besetzung
$\ddot{\text{U}}\text{M}$	3a	0	0	0	1
Li	3b	0	0	1/2	1
O	6c	0	0	0.258	1

TABELLE 2.1: Basis der $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ -Struktur mit $R\bar{3}m$ -Symmetrie. Die Metrik des Gitters ist je nach Übergangsmetall leicht unterschiedlich. $a_h = 2,82 \text{ \AA}$ und $c_h = 14,1 \text{ \AA}$ für LiCoO_2 nach Ohzuku et al. [3]

LiCoO₂ ist das klassische Kathodenmaterial und wird seit Einführung der LIB als Aktivkeramik verwendet. Von den theoretischen 274 mAhg^{-1} an Kapazität steht nur etwa die Hälfte praktisch zur Verfügung, weil die Struktur bei starker Delithiierung instabil wird [3]. Während der Lithiumauslagerung kommt es zu einer Verlängerung der rhomboedrischen c_h -Achse (Index h für hexagonal), da sich die negativ geladenen Sauerstoffschichten ohne die abschirmende, positiv geladene Lithiumlage abstoßen [4, 5]. Zusätzlich kommt es während der Lithiumauslagerung zu diversen Phasenumwandlungen, wodurch Defekte aufgrund von Gitterfehlanspassungen entstehen können. Wang et al. konnten

zeigen, dass kontinuierliches Zyklieren zu verschiedenen Ermüdungserscheinungen, wie Mikrorissen und Gitterverspannungen, in den Keramikpartikeln führt. Strukturell wird eine Kationenumordnung bis hin zur Spinellbildung beobachtet [6–9].

LiNiO₂ wurde als alternative Aktivkeramik zu LiCoO₂ intensiv untersucht, auch wegen des hohen Rohstoffpreises und der Toxizität von Kobalt. Es bietet mit circa 200 mAhg⁻¹ eine deutlich höhere reversible Kapazität und ist isostrukturell zu LiCoO₂. Reines LiNiO₂ ist aufgrund der relativen Instabilität von Ni³⁺ schwierig zu synthetisieren, da es den Zustand Ni²⁺ bevorzugt [10]. Für High-Power Anwendungen im Bereich der Elektromobilität ist LiNiO₂ ungeeignet, da es insbesondere bei erhöhten Temperaturen zu einer Umwandlung der Oberflächenbereiche hin zu NiO, unter Verlust von Sauerstoff und dem damit einhergehenden erhöhten Sicherheitsrisiko, kommt [11–13]. Durch Dotierung mit Kobalt und/oder Aluminium kann die strukturelle wie thermische Stabilität verbessert werden [2] und LIBs mit dem Aktivmaterial Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O₂ (NCA) sind kommerziell erfolgreich.

LiMnO₂ kristallisiert nicht in der R $\bar{3}$ m-Raumgruppe, weil die Mn³⁺-Ionen Jahn-Teller verzerrt sind. Es wurden die Raumgruppen C2/m und Pmmn nachgewiesen [14, 15]. Zur Verwendung als positives Aktivmaterial ist es nicht geeignet, da es sich bei elektrochemischer Beanspruchung schnell in eine spinellartige Struktur umwandelt [2, 16–18].

Mischformen von Li(ÜM)O₂ Strukturen mit den Übergangsmetallen Ni, Co und Mn sind möglich. Dabei bilden sie im Allgemeinen Mischkristalle. Koyama et al. führten First-Principles Berechnungen für die Vermischung Nickel, Kobalt und Mangan im Li(ÜM)O₂-System durch [19]. Das Ergebnis ist in dem (theoretischen) ternären Phasendiagramm in Abbildung 2.3 gezeigt. Dem Phasendiagramm nach bilden LiNiO₂ und

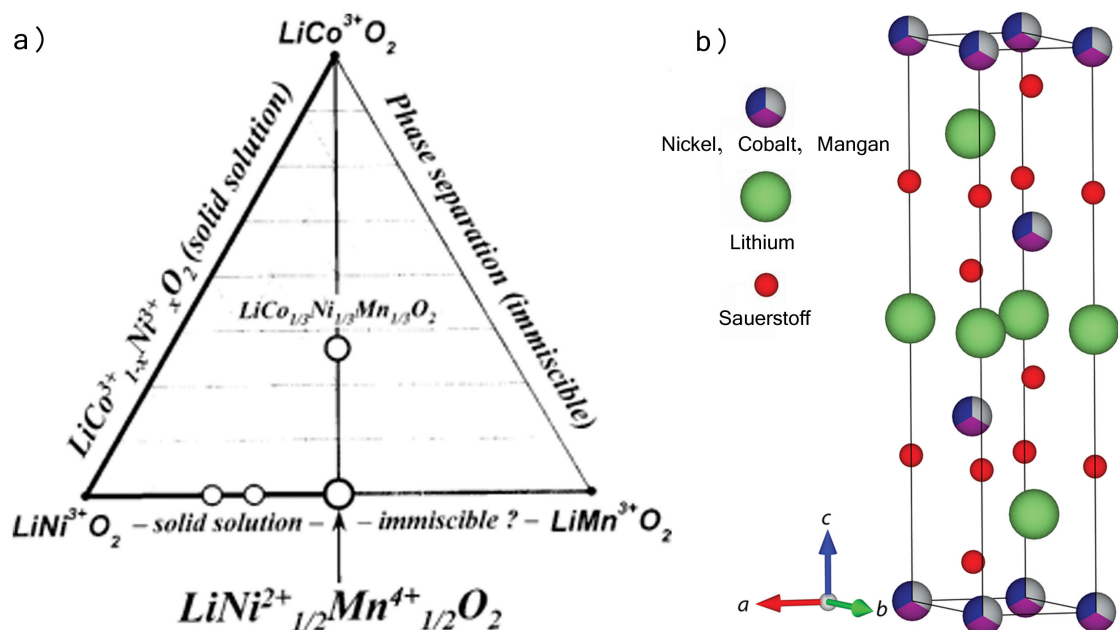


ABBILDUNG 2.3: a) Ternäres Phasendiagramm mit den Endgliedern LiCoO₂, LiNiO₂ und LiMnO₂ nach Koyama et al. [19], b) Elementarzelle von NCM.

LiCoO_2 einen lückenlosen Mischkristall. Wird LiNiO_2 mit LiMnO_2 vermischt, nimmt das Ni^{3+} den bevorzugten Oxidationszustand Ni^{2+} an, während Mn^{3+} zu Mn^{4+} oxidiert wird. Es bildet sich $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}^{2+}\text{Mn}_{1/2}^{4+})\text{O}_2$, welches mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ beschrieben werden kann, aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszustände der Übergangsmetalle jedoch dazu neigt eine Überstruktur auf der Übergangsmetalllage ausbilden [20]. Übersteigt der Mangan- den Nickelanteil in diesem System, liegt neben $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ das monokline LiMnO_2 vor und die beiden Schichtstrukturen sind nicht weiter mischbar. Eine Vermischung von LiCoO_2 und LiMnO_2 ist nicht möglich, weil die Systeme nicht isostrukturell sind und es zu keiner Änderung des Oxidationszustandes von Co^{3+} und Mn^{3+} kommt. Abgesehen von dieser theoretischen Betrachtung konnten Armstrong et al. zeigen, dass es praktisch möglich ist LiMnO_2 mit Kobalt in einer $R\bar{3}m$ -Symmetrie zu stabilisieren [21]. Die elektrochemische Reaktion von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ unterscheidet sich von den Schichtsystemen mit lediglich einer Übergangsmetallspezies. Nickel stellt den Redoxpartner $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ für die Delithiierung während Mangan den Oxidationszustand nicht ändert und das Material dadurch stabilisiert. Neben 200 mAhg^{-1} an reversibler Kapazität zeigt das Material bessere Stabilität in Hinsicht auf Struktur, Kapazitätsverlust und Sicherheit relativ zu LiNiO_2 und LiCoO_2 [2, 22, 23].

Das Zentrum des ternären Phasendiagramms repräsentiert die Zusammensetzung $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, im weiteren Verlauf der Arbeit NCM genannt. In dieser Konfiguration liegt im ungeladenen Zustand Ni^{2+} , Co^{3+} und Mn^{4+} vor. Die Struktur kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. First-Principles Berechnungen von Koyama und Yabuuchi et al. kommen zu dem Ergebnis, dass Nickel, Kobalt und Mangan aufgrund ihrer Oxidationszustände und Ionenradien eine $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur auf der Übergangsmetalllage ausbilden [24], welche experimentell über Elektronenbeugung nachgewiesen werden konnte [25]. Das Material erreicht eine reversible Kapazität von 200 mAhg^{-1} [26], die es zu einem geeigneten Kandidaten für den Einsatz in Elektrofahrzeugen macht. Zusätzlich lässt es sich mit hohen Raten stabil zyklisieren, was hohe Leistungsdichten ermöglicht [26–28]. Der Reaktionsmechanismus während der Delithiierung ist nicht vollständig geklärt. Einigkeit besteht darin, dass Mn^{4+} in der Struktur inert vorliegt und nicht an der Reaktion teilnimmt. Nach Berechnungen von Koyama et al. erfolgt die Oxidation von Nickel in zwei Stufen $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ und $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ mit anschließender $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ Oxidation [24]. Kim et al. präsentieren Daten, wonach die Oxidation von $\text{Co}^{3+/4+}$ schon zu Beginn der Delithiierung parallel zur Oxidation von $\text{Ni}^{2+/4+}$ abläuft [29]. Tsai et al. gehen davon aus, dass auch Co^{3+} inert vorliegt und gegen Ende des Ladevorgangs der Sauerstoff als Elektronendonator agiert [30].

Die Schichtstruktur Li_2MnO_3

Li_2MnO_3 ist strukturell eng verwandt mit $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$. Auch hier sind die Oktaederplätze des in diesem Fall monoklin verzerrten „ccp-O-Gitters“ analog zur $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Struktur alternierend mit Lithium und Übergangsmetall (Mn) besetzt. Im Gegensatz zu $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ beherbergt Li_2MnO_3 allerdings nicht nur Li_{Li} auf der Lithiumlage sondern auch $\text{Li}_{\ddot{\text{U}}\text{M}}$ auf der Übergangsmetalllage, wodurch es eine theoretische Kapazität von 458 mAhg^{-1} erreicht (basierend auf dem Lithium-Gehalt). Mit der alternativen Schreibweise $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ wird die Verwandtschaft zu der $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ Schichtstruktur betont. Aufgrund der stark unterschiedlichen Ionenradien und Oxidationsstufen von Li^+ und Mn^{4+} bildet sich eine $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur auf der Übergangsmetalllage aus, die mit einem Honigwabemuster aus LiMn_6 -Struktureinheiten beschrieben werden kann (siehe 4.39 b). Abbildung 2.2 c) zeigt die Kationenanordnung von Li_2MnO_3 im ccp-O-Gitter. Die LiMn_6 -Ordnung auf der Übergangsmetalllage führt zu einer monoklinen Verzerrung und die Struktur kristallisiert in der Raumgruppe $\text{C}2/\text{m}$ [31]. Gitter und Basis von Li_2MnO_3 sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Die Struktur von Li_2MnO_3 ist im Allgemeinen komplexer als die $\text{C}2/\text{m}$ -Raumgruppen-

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z	Besetzung
Mn	4g	0	0.16708	0	1
Li1	2b	0	0.5	0	1
Li2	2c	0	0	1/2	1
Li3	4h	0	0.6606	1/2	1
O1	4j	0.2189	0	0.2273	1
O2	8h	0.2540	0.32119	0.2233	1

TABELLE 2.2: Basis einer Li_2MnO_3 -Zelle mit $\text{C}2/\text{m}$ -Symmetrie, $a_m = 4,937 \text{ \AA}$, $b_m = 8,532 \text{ \AA}$ und $c_m = 5,030 \text{ \AA}$, $\beta = 109,46^\circ$ nach Strobel et al. [31].

symmetrie vermuten lässt. Li_2MnO_3 hat eine starke Tendenz Kristalldefekte in Form von Kristallrotationen von 120° um die $[103]_m$ -Achse (Index m für monoklin) auszubilden. Diese Rotationsdefekte basieren auf der quasi-dreizähligen Drehachse des ccp-O-Gitters entlang dieser Richtung. Das bedeutet, in einer idealisierten Darstellung existiert über einen Li_2MnO_3 -Partikel ein kohärentes ccp-O-Gitter, während aufgrund der Stapelfehler drei verschiedene Kristallorientierungen möglich sind [32, 33]. Abbildung 2.4 zeigt die drei unterschiedlichen Kristallorientierungen $[100]_m$, $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ und $[\bar{1}10]_m$, die parallel in dem kohärenten ccp-O-Gitter vorliegen können. Dabei ist mit kohärent gemeint, dass zwar lokal je nach Orientierungszugehörigkeit eine unterschiedliche Ausrichtung der monoklinen Verzerrung des ccp-O-Gitters vorliegen kann, die grundlegende ccp-Ordnung des Sauerstoffgitters jedoch nicht gestört ist. Innerhalb einer Übergangsmetalllage (a_m - b_m -Ebene) ist die LiMn_6 -Ordnung stark und die Tendenz ein Honigwabemuster auszubilden hoch [34]. Die Translationssymmetrie des Kationengitters in c_m -Richtung ist

jedoch, abhängig von Synthesebedingungen, mehr oder minder stark gestört [33, 35–37]. Ursache ist der geringe Energieaufwand von circa 1 meV bis 2 meV für den Wechsel zwischen den drei Stapelfolgen, welche die entsprechenden Kristallorientierungen definieren [38, 39]. Der Übergang zwischen zwei Kristallorientierungen kann auch als Stapelfehler interpretiert werden, was an den in Abbildung 2.4 gezeigten Kristallorientierungen deutlich wird. Ausgehend von der $[100]_m$ -Orientierung entspricht ein Wechsel in die $[\bar{1}10]_m$ -Stapelfolge der Verschiebung der Übergangsmetallage um einen Oktaederplatz nach links und ein Wechsel in die $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Stapelfolge einer Verschiebung nach rechts (in der projizierten Darstellung). Aus diesem Grund werden solche Defekte auch Rotationsstapelfehler genannt. Für den Grenzfall hoher Rotationsstapelfehlerdichten zeigt sich, dass die Metrik der Li_2MnO_3 -Struktur (unter Vernachlässigung der LiMn_6 -Ordnung) auch mit der $R\bar{3}m$ -Symmetrie beschrieben werden kann [35]. Das bedeutet, in dem Fall ist die monokline Verzerrung weitestgehend unterdrückt und es existiert eine quasi-dreizählige Drehachse entlang der $[103]_m$ - beziehungsweise $[001]_h$ -Richtung.

Li_2MnO_3 besitzt eine sehr hohe spezifische Kapazität, was es zu einem interessanten

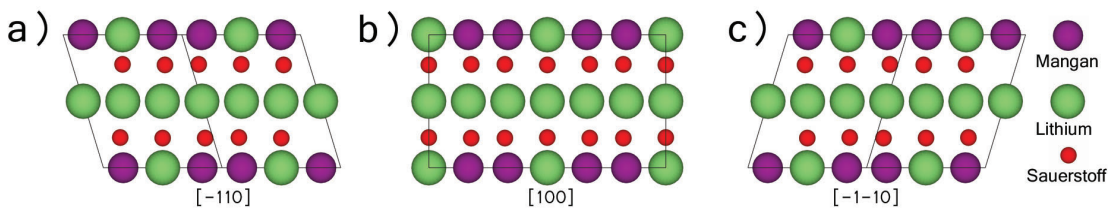


ABBILDUNG 2.4: Quasi-äquivalente Li_2MnO_3 -Zonenachsen in a) $[\bar{1}10]_m$, b) $[100]_m$ - und c) $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Orientierung, die auf Basis eines kohärenten ccp-O-Gitters koexistieren können.

Material für Anwendungen in der Elektromobilität macht. Allerdings liegt Mangan in der Oxidationsstufe 4+ vor und kann in dieser Konfiguration nicht weiter oxidiert werden. Aus diesem Grund ist Li_2MnO_3 unter einem Potential von 4,5 V mangels Redoxpartner für den Lithiumausbau elektrochemisch inaktiv. Ab einem Potential von circa 4,5 V zeigt das Material jedoch elektrochemische Aktivität. Dabei kommt es nicht zur Oxidation von Mangan, sondern zu einer elektrolytischen Abspaltung von molekularem Sauerstoff. Das Material wird zwar delithiiert, aber die für den Ladungsausgleich notwendigen Elektronen werden dem Sauerstoff entzogen. Dieser Prozess ist mit Materialverlust verbunden und somit irreversibel. Bei der Lithiierung wird dann Mn^{4+} zu Mn^{3+} reduziert und es bildet sich innerhalb des ccp-O-Gitters schichtartiges LiMnO_2 ($R\bar{3}m$) und spinellartiges LiMn_2O_4 ($\text{Fd}\bar{3}m$) [36, 37, 40, 41]. Dabei ist spinellartige Kationenkonfiguration mit $\text{Fd}\bar{3}m$ -Symmetrie auch kohärent in das ccp-O-Gitter implementiert. Abbildung 2.2 zeigt die Verwandtschaft der drei Kristallstrukturen über das kubisch dicht gepackte Sauerstoffgitter. Weil in den beiden neu entstandenen LiMnO_2 - und LiMn_2O_4 -Komponenten Mn^{3+} vorliegt, ist das Material nach dem ersten Ladezyklus elektrochemisch aktiv. Aus diesem Grund wird der erste Zyklus „Formierzyklus“ oder „Aktivierung“ genannt. Die

Reaktionsgleichung für die LiMnO_2 -Formierung kann Gleichung 2.2 und 2.3 entnommen werden. Dabei ist die Formierung aufgrund der Sauerstoffabspaltung mit hohen irreversiblen Verlusten verbunden. Für die Entstehung von elektrochemisch aktivem LiMnO_2 ist nicht nur eine Sauerstoffabspaltung sondern auch eine Migration von Mangan auf die delithiierten $\text{Li}\ddot{U}_M$ -Plätze notwendig. Der Mechanismus wird im nächsten Abschnitt 2.1.2 genauer beschrieben. Der Grad der Aktivierung hängt von der Stapelfehlerdichte im Material und somit den Synthesebedingungen ab, wie die von Yu et al. veröffentlichten Daten in Abbildung 2.5 zeigen [36]. Während hochkristallines Li_2MnO_3 (wenig Stapelfehler bei hoher Synthesetemperatur) so gut wie keine elektrochemische Aktivität zeigt, steigt die Aktivierbarkeit mit der Stapelfehlerdichte an [36, 37, 42].

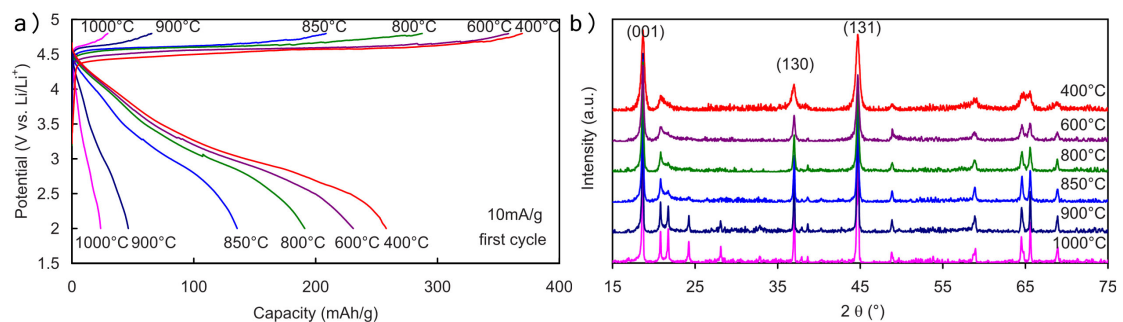


ABBILDUNG 2.5: Die von Yu et al. veröffentlichten Daten zu a) der elektrochemischen Aktivität von Li_2MnO_3 in Abhängigkeit der Stapelfehlerdichte und b) Röntgendiffraktogramme des bei verschiedenen Temperaturen getemperten Li_2MnO_3 . Die zunehmende Verbreiterung der Reflexe mit sinkender Synthesetemperatur im $2\theta = 20^\circ$ bis 35° Bereich sind der Indikator für eine Zunahme an Stapelfehlern im Material [36].

Materialklasse der Li-reichen Nanokomposite

Li-reiche Nanokomposite sind Schichtstrukturen basierend auf einem kohärenten ccp-O-Gitter, in welchem sich entlang der Übergangsmetalllagen plättchenförmige Domänen mit $\text{Li}(\ddot{U}\text{M})\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) und $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ ($C2/m$) Kationenkonfiguration ausbilden. Thackeray et al. konnten zeigen, dass auch spinellhaltige Li-reiche Nanokomposite mit $\text{Fd}\bar{3}m$ -Strukturelementen auf Basis eines gemeinsamen ccp-O-Gitters hergestellt werden können [17, 43]. Auch im Fall der Li-reichen Nanokomposite ist davon auszugehen, dass sich im ccp-O-Gitter zwar lokal entsprechend der Domänenzugehörigkeit eine entsprechende Verzerrung ausbilden kann, die grundlegende ccp-Ordnung des Sauerstoffgitters jedoch nicht gestört ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Sauerstoffordnung deshalb als über die Domänengrenzen hinweg „kohärentes ccp-O-Gitter“ bezeichnet, ohne deren lokale, aufgrund der Domänenzugehörigkeit zu erwartende Verzerrung weiter in die Beschreibung mit einzubeziehen. Theoretisch ist eine Li-reiche Schichtstruktur als

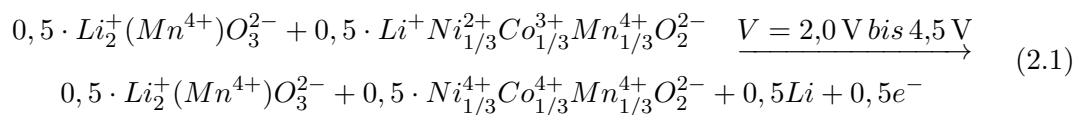
Mischkristallkonfiguration mit einer statistischen Verteilung der Kationen auf der Übergangsmetalllage möglich. Allerdings hat Lithium auf der Übergangsmetalllage auch in Li-reichen Zusammensetzungen ein starkes Bestreben mit Mangan eine Honigwabenstruktur aus LiMn_6 -Elementen auszubilden. Dadurch entstehen üblicherweise Domänen mit $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Charakter. Die außerordentliche Mischbarkeit der Li_2MnO_3 - mit der $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ -Struktur macht es möglich Kompositmaterialien mit beliebiger Zusammensetzung herzustellen [44–47]. In der Literatur sind für die Beschreibung von Li-reichen Nanokompositen unterschiedliche Notationen geläufig [43]. Eine sinnvolle Darstellung ist die zwei-Komponenten Schreibweise $x\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-x)\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$. Der Vorteil dieser Notation ist, dass die Anteile der Komponenten sofort ersichtlich sind. Für $x = 0,5$ und $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2 = \text{NCM}$ lautet die stöchiometrische Schreibweise $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$. Dadurch wird betont, wie viel Lithium auf der Übergangsmetalllage vorhanden ist ($\text{Li}_{\ddot{\text{U}}\text{M}} = 0,2$). Eine weitere sinnvolle Schreibweise ist die zwei-Komponenten Schichtschreibweise $0,6\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2:0,4\text{NCM}$, woraus sich der theoretische Anteil an Übergangsmetalllagen mit $\text{C}2/\text{m}$ - und mit $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Charakter ablesen lässt.

Die Mikro- beziehungsweise Nanostruktur des $x\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-x)\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ Systems ist hochgradig komplex und eine allgemeine Beschreibung ist nicht möglich, da sie mitunter stark von den Synthesebedingungen und der Zusammensetzung abhängt [48]. In Veröffentlichungen wird es oft auch als Mischkristall beschrieben, tatsächlich befolgt das Material zum Beispiel die Vegard'sche Regel, was als typische Eigenschaft eines Substitutionsmischkristalls gilt [49, 50]. Jarvis et al. konnten in einem kobaltfreien System mit der Zusammensetzung $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0.5\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ ausschließlich $\text{C}2/\text{m}$ -Ordnung auf den Übergangsmetalllagen nachweisen, was sie als Hinweis auf einen Mischkristall interpretiert haben [51]. Lei et al. wiederum konnten auch Domänen mit $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Ordnung für ein Material mit der selben Zusammensetzung zeigen [52]. Ihren Ergebnissen nach setzt sich die Struktur aus plättchenförmigen $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - beziehungsweise $\text{Li}(\ddot{\text{U}}\text{M})\text{O}_2$ -Nanodomänen zusammen. Dabei sind die $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Nanodomänen in c_h -Richtung circa 1 nm bis 5 nm dick und kommen in den drei quasi-äquivalenten $\text{C}2/\text{m}$ -Orientierungen vor. Abbildung 2.6 zeigt die entsprechende Nanostrukturanalyse von Lei et al. In a) ist das Röntgendiffraktogramm dargestellt. Die markierten $\text{C}2/\text{m}$ -Überstrukturreflexe zeigen eine charakteristische asymmetrische Reflexverbreiterung, wie sie durch die Unterbrechung der $\text{C}2/\text{m}$ -Translationssymmetrie in c_m -Richtung erzeugt wird. Die TEM Hellfeld-Aufnahme eines Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ($\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Symmetrie) in b) zeigt den Stapelfehlerkontrast wie er durch die plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Nanodomänen entsteht. Im HRTEM-Bild in c) der gleichen Orientierung können verschiedene Kontrastbeiträge isoliert werden. Lei et al. weisen dem Punktmuster die LiMn_6 -Honigwabenstruktur auf der Übergangsmetalllage zu, wobei die Kennzeichnung P und R Domänen mit unterschiedlicher $\text{C}2/\text{m}$ -Stapelfolge,

entsprechend den zuvor beschriebenen quasi-äquivalenten Kristallorientierungen, kennzeichnen. Der Linienkontrast im HRTEM-Muster wird der Li(ÜM)O₂-Komponente zugeschrieben. Analog zum Röntgendiffraktogramm sind auch in der Elektronenbeugung in d) die C2/m-Überstruktureffekte (rote Pfeile) stark asymmetrisch verbreitert. Die Nanostrukturanalyse von Lei et al. spricht für eine Betrachtung der Li-reichen Aktivmaterialien als Kompositmaterial, da es sich nicht um eine statistische Verteilung der Kationen auf der Übergangsmetalllage handelt. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie-Analyse (EELS) ergab jedoch eine homogene Verteilung von Nickel über beide Komponenten hinweg, was wieder für eine Mischkristallkonfiguration spricht [52]. Zu einem analogen Ergebnis kamen Bareño et al. an nickelfreiem 0.5Li₂MnO₃:0.5LiCoO₂. Strukturell konnten Übergangsmetalllagen mit C2/m- und mit R $\bar{3}$ m-Charakter unterschieden werden, während EELS-Messungen eine homogene Verteilung des Kobalts im Material zeigen [49]. Yu et al. geben in ihrer Veröffentlichung mit High Annular Dark Field (HAADF) und Annular Bright Field Scanning TEM (ABF-STEM) Ergebnissen einen direkten Nachweis für einen zwei-Komponenten Aufbau [53]. Trotzdem ist es in der Forschungsgemeinschaft eine anhaltende Debatte, ob es sich bei den Li-reichen Aktivmaterialien um einen Mischkristall oder einen Nanokomposit handelt. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sprechen für lokal unterschiedliche Kationenanordnungen auf der Übergangsmetalllage, weshalb das Material im folgenden als Komposit und nicht als Mischkristall betrachtet wird. Abbildung 2.6 b-d) zeigt zusätzlich die TEM-Analyse in [100]_h-Orientierung. In dieser Blickrichtung ist die LiMn₆-Ordnung auf der Übergangsmetalllage nicht sichtbar, weshalb der Kristallit in der TEM-Analyse defektfrei und homogen erscheint.

Thackeray et al. haben das Konzept der Li-reichen $x\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-x)\text{Li}(\text{ÜM})\text{O}_2$ Nanokomposite eingeführt [54]. Unter 4,5 V ist die Li₂MnO₃-Komponente, ähnlich reinem Li₂MnO₃, elektrochemisch inaktiv mit guten Eigenschaften als Lithium-Ionenleiter. Durch den Einbau von elektrochemisch inaktivem Li₂MnO₃ in die Li(ÜM)O₂-Schichtstruktur wird das Material sowohl strukturell als auch thermisch stabilisiert, wodurch (bei nicht zu hohem Li₂MnO₃-Anteil) höhere praktische Kapazitäten und höhere Sicherheit ermöglicht werden. Das Konzept erlaubt es weiterhin den Anteil an stabilisierendem Li₂MnO₃ innerhalb des Komposits über den Formierzyklus einzustellen [43, 55]. Yu et al. schlagen dafür folgenden Mechanismus vor, welcher das in Abbildung 2.7 a) gezeigte Spannungsprofil beschreibt:

I. EC-Aktivität der NCM-Komponente (grüner Teil der Kurve in Abbildung 2.7 a):



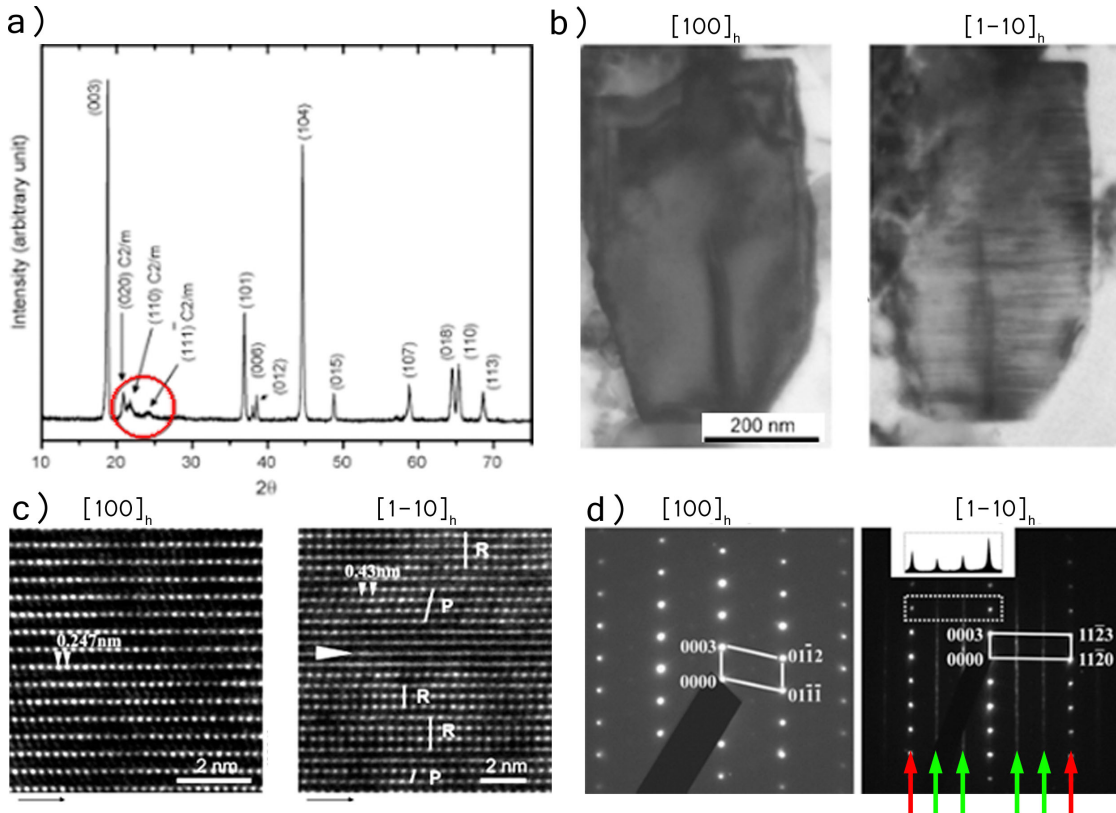
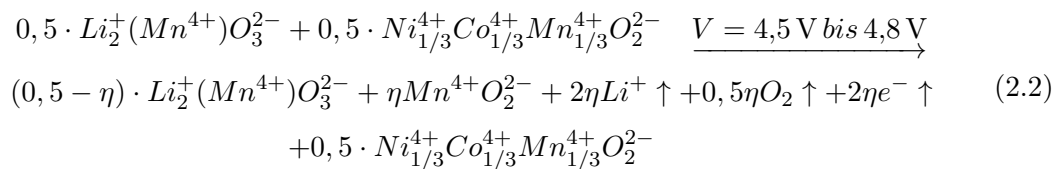
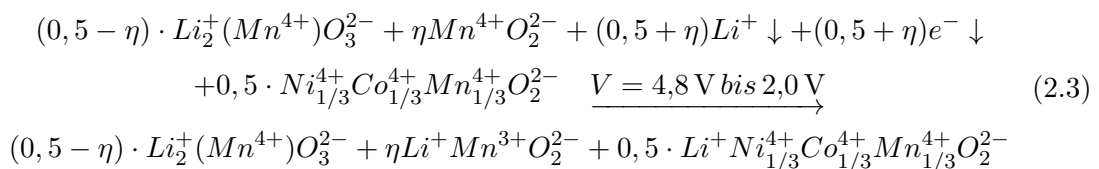


ABBILDUNG 2.6: Nanostrukturanalyse an $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0.5\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ veröffentlicht von Lei et al. [52]. a) XRD-Diffraktogramm: Die markierten Reflexe stammen von der Lithium-Ordnung auf der ÜM-Lage. b) TEM-Hellfeld-Aufnahmen: In $[100]_h$ -Orientierung sieht der Partikel homogen aus. In $[1\bar{1}0]_h$ -Richtung zeigt sich Stapelfehlerkontrast. c) HRTEM-Muster: In $[100]_h$ -Orientierung. Das periodische Muster zeigt keine Defekte. In $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist Punkt- und Linienkontrast zu erkennen. Der Punktkontrast zeigt verschiedene Stapelfolgen. d) SAED-Muster: in $[100]_h$ -Orientierung bleibt die Li_2MnO_3 -Struktur verborgen, erst in der $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung zeigen sich die Überstrukturreflexe auf den $1/3$ -Positionen (grüne Pfeile) der Hauptreflexe der $R\bar{3}m$ -Matrix (rote Pfeile). Aufgrund der Stapelfehler sind die Reflexe stark verbreitert.

II. Aktivierung der Li_2MnO_3 -Komponente (blauer Teil der Kurve in Abbildung 2.7 a):



III. Lithiierung und LiMnO_2 -Formierung (roter Teil der Kurve in Abbildung 2.7 a):



Diesem Mechanismus zufolge wandelt sich die Li_2MnO_3 -Komponente bei einer Ladestromspannung über 4,5 V in elektrochemisch aktives MnO_2 unter Abgabe von Lithium und

Sauerstoff um, wobei sich durch Kontrolle des Ladestroms die verbleibende Menge an Li_2MnO_3 im Komposit einstellen lässt. Dabei beschreibt η den Anteil an gebildetem LiMnO_2 . Allein durch den Sauerstoffverlust bildet sich noch keine schichtartige LiMnO_2 -

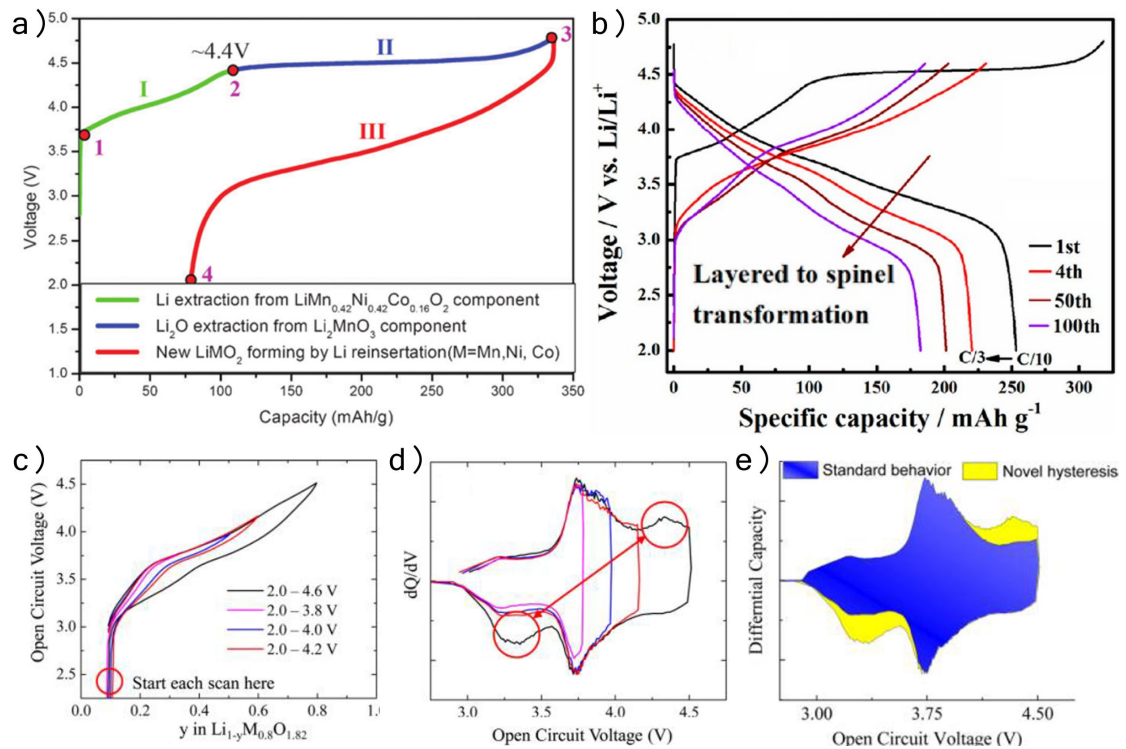


ABBILDUNG 2.7: Elektrochemische Eigenschaften Li-reicher Kompositmaterialien.

a) Spannungsprofil von $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0.5\text{LiMn}_{0.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ veröffentlicht von Yu et al. [55], b) Spannungs- und Kapazitätsverlust bei fortlaufender Zyklierung in $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ veröffentlicht von Gu et al. [56] und c-e) Hysterese zwischen Lade- und Entladekurve in $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ veröffentlicht von Croy et al. [57].

Struktur aus Li_2MnO_3 . Dafür sind, wie von Tran et al. beschrieben, zwei weitere Voraussetzungen notwendig [58]. Einerseits muss es zum Verlust des Sauerstoffs an der Partikeloberfläche kommen (keine Sauerstoffleerstellen im Volumen) und andererseits zu einer Mangan- beziehungsweise Übergangsmetallmigration entlang der Übergangsmetallschichten auf die leeren Li_{TM} Plätze im Partikelvolumen. Das von Tran et al. vorgeschlagene Modell zur LiMnO_2 -Formierung hat eine effektive Verdichtung des Materials zur Folge. Der entsprechende Reaktionsmechanismus während des Spannungsplateaus bei 4,5 V ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Bildung einer spinellartigen Struktur wird in dem Reaktionsmechanismus nicht berücksichtigt. Wie Abbildung 2.7 b) zeigt, kommt es bei fortwährender Zyklierung jedoch zur Bildung einer spinellartigen Komponente, was eine charakteristische Veränderung des Spannungsprofils zur Folge hat. Es kommt zu einem Absinkenden des mittleren Spannungsniveaus und zu einem Verlust an Kapazität mit steigender Zyklenzahl, was die Eigenschaften des Aktivmaterials in negativer Weise beeinflusst. Das Absinken des mittleren Spannungsniveaus wird als

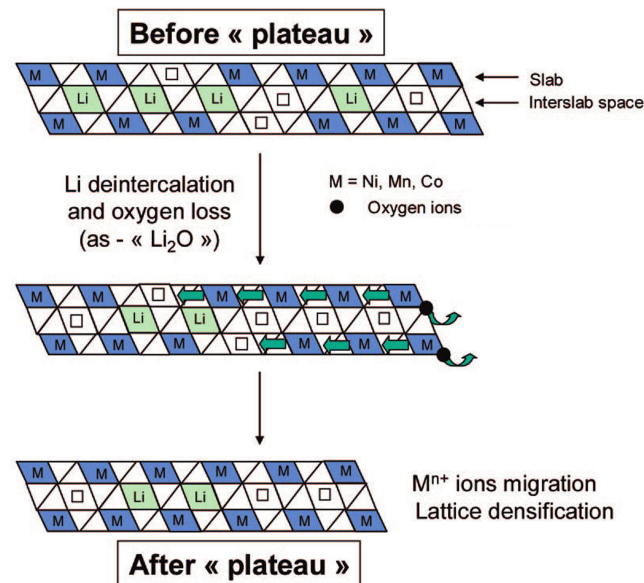


ABBILDUNG 2.8: Verdichtungsmodell für den Mechanismus während des Formierzyklus nach Tran et al. [58].

„Voltage-Fade“ bezeichnet und verringert die Leistungsfähigkeit der Batterie. Demnach ist die Bildung einer spinellartigen Komponente unerwünscht und als parasitärer Prozess anzusehen. Dabei ist das Spinellwachstum stärker ausgeprägt für Komposite mit höherem Li₂MnO₃-Anteil beziehungsweise Mangan-Gehalt [47, 56, 59–61].

Die theoretische reversible Kapazität eines Aktivmaterials hat zwei limitierende Faktoren. Zum einen kann nur so viel Lithium ausgelagert werden, wie in der Struktur vorhanden ist. Zum anderen muss für jedes ausgelagerte Lithium ein Redoxpartner für den Ladungsausgleich im Material vorhanden sein. Diese Aufgabe übernehmen die Übergangsmetalle, welche die Oxidationsstufe ändern können ohne die Gitterstruktur nachhaltig zu verändern. Ein Li-reiches Kompositmaterial mit der Zusammensetzung 0,5Li₂MnO₃:0,5NCM besitzt ausreichend Lithium für eine theoretische Kapazität von 377 mAhg⁻¹. Allerdings sind nur 126 mAhg⁻¹ reversibel über die Redoxreaktion der NCM-Komponente zugänglich (Ni^{2+/4+} und Co^{3+/4+}). Die restlichen 251 mAhg⁻¹ an Ladekapazität der Li₂MnO₃-Komponente sind theoretisch nur über den irreversiblen Verlust von Sauerstoff erreichbar. Dabei entsteht zwar elektrochemisch aktives LiMnO₂, allerdings geht auch die Hälfte des Lithiums irreversibel verloren. Das bedeutet, bei vollständiger Aktivierung beträgt die maximale spezifische Entladekapazität der Li-reichen Aktivkeramik 251 mAhg⁻¹ (bezogen auf das ursprüngliche Gewicht) [62]. Diese setzt sich zusammen aus 126 mAhg⁻¹ für die NCM-Komponente und 125 mAhg⁻¹ für die neu entstandene LiMnO₂-Komponente. Li-reiche Nanokomposite zeigen allerdings unerwartet hohe Entladekapazitäten in den ersten paar Zyklen, wenn sie über 4,5 V zyklisiert werden. Das gilt insbesondere, wenn die Zyklisierung bei erhöhten Temperaturen stattfindet [50, 62]. Auch bei Raumtemperatur können Entladekapazitäten im Formierzyklus weit

über 251 mAhg^{-1} erreicht werden [50, 63–67]. Das kann nicht über die Redoxaktivität der Übergangsmetalle alleine erklärt werden, weshalb dieser Überschuss an Entladekapazität als anomale Kapazität bezeichnet wird. Als Redoxpartner im Material schlagen Ohzuku et al. zwei verschiedene Möglichkeiten vor, welche die anomale Kapazität erklären sollen. Zum einen ziehen sie in Erwägung, dass Mangan höhere Oxidationszustände als $4+$ annehmen kann. Zum anderen halten sie es für möglich, dass der Sauerstoff im Festkörper oxidiert wird und peroxidartige Anionen gebildet werden [50]. Während die weitere Oxidation von Mangan über $4+$ allgemein als unwahrscheinlich gilt, gibt es starke Hinweise auf die Beteiligung des Sauerstoffs am Redoxprozess [59, 68, 69]. Eine weitere Eigenschaft von Li-reichen Nanokompositen ist, dass sie eine starke Hysterese von circa $1,0 \text{ V}$ zwischen Lade- und Entladevorgang zeigen (siehe Abbildung 2.7 c-e) [57]. Die Ursache für dieses Verhalten ist in der Literatur noch nicht endgültig geklärt. Die Hysterese ist für Zusammensetzungen mit hohem Li_2MnO_3 -Anteil stärker ausgeprägt [70] und Dogan et al. gehen davon aus, dass die Hysterese mit einer geringen Konzentration von Übergangsmetallionen in Tetraederlücken des ccp-O-Gitters in Verbindung stehen [71]. Diese speziellen elektrochemischen Eigenschaften von Li-reichen Nanokompositen sind nicht durch eine einfache Überlagerung der Charakteristika der Einzelkomponenten abzuleiten und stellen somit eigene Compositeigenschaften dar. Das bedeutet, dass der mit den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 beschriebene Reaktionsmechanismus, welcher lediglich das Verhalten der Einzelkomponenten beschreibt, nicht ausreichend ist, um die Compositeigenschaften hinreichend zu erklären. So wird die Beteiligung des Sauerstoffs an der Redoxreaktion unterschlagen und er beschreibt lediglich die Umwandlung von Li_2MnO_3 in LiMnO_2 . Die Reaktionsgleichung ist jedoch hilfreich, da über den irreversiblen Kapazitätsverlust im ersten Zyklus der Sauerstoffverlust abgeschätzt und somit das Maximum an neu gebildetem, elektrochemisch aktivem LiMnO_2 berechnet werden kann.

2.1.3 Aktueller Stand der Technik in der Industrie

Seit Einführung der LIB durch den Sony Konzern im Jahr 1991 hat sich die Technologie rasant weiterentwickelt. Viele Verbesserungen haben zu höheren Kapazitäten bei gleichzeitig höherer Sicherheit in kommerziellen Zellen geführt. Teile der Entwicklung sind der Wechsel von Hard-Carbon zu speziell angepasstem Graphit auf der Anodenseite, eine Erhöhung der Zellspannung aufgrund stabilerer Elektrolyte und innovativer Additive und intelligentes Zelldesign, wie Abbildung 2.9 a) zeigt. Die Entwicklung neuer Aktivmaterialien für die Kathode hat erst später eingesetzt und auch heute noch ist das klassische LiCoO_2 die gängigste Kathodenkeramik, auch wenn Neuentwicklungen wie NCM und NCA mittlerweile etabliert sind (siehe Abbildung 2.9 b) [72]. Für

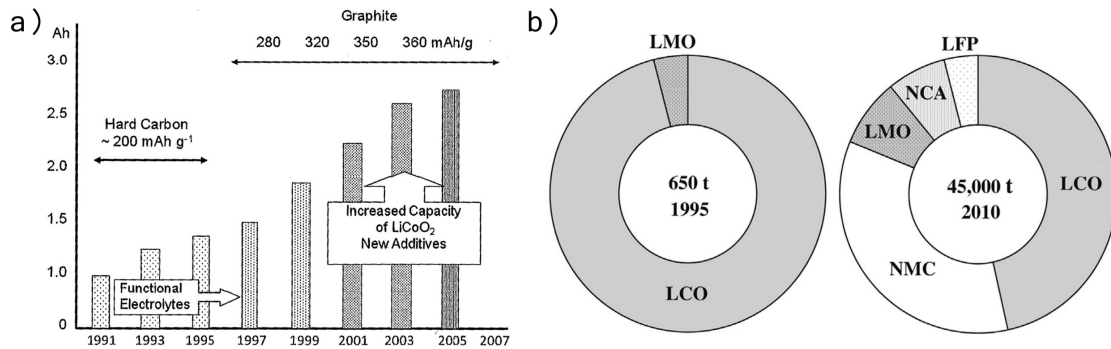


ABBILDUNG 2.9: a) Entwicklung der Kapazität in Ah für kommerzielle 18650-Zellen. b) Marktanteil verschiedener Kathoden-Aktivkeramiken 1995 und 2010. LCO = LiCoO_2 ; LMO = LiMn_2O_4 (Spinell-Struktur); NMC = $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; NCA = $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$; LFP = LiFePO_4 (Olivin-Struktur). Die Grafiken wurden dem Buch „Lithium-ion Batteries: Advances and Applications“ entnommen [72].

den zukünftigen Batteriemarkt im Bereich der Elektromobilität sind Aktivmaterialien mit praktisch erreichbaren spezifischen Kapazitäten $> 250 \text{ mAhg}^{-1}$ notwendig. Mit den klassischen R $\bar{3}$ m-Schichtstrukturen LiCoO_2 , NCM und NCA ist das nicht möglich, da die praktisch erreichbaren Kapazitäten 200 mAhg^{-1} nicht übersteigen. Die Entwicklung von neuen Konzepten, welche auch Anionen wie zum Beispiel den Sauerstoff als Redoxpartner während der Lithium-Aus- und Einlagerung mit einbeziehen, sind notwendig. Die Materialklasse der Li-reichen Nanokomposite hat durch die zusätzlichen Lithiumplätze auf der Übergangsmetalllage eine sehr hohe theoretische spezifische Kapazität und zeigt eine bisher nicht vollständig geklärte Redoxaktivität, welche es ermöglicht anomal hohe Kapazitäten zu erreichen, die über dem Oxidationsvermögen der beteiligten Übergangsmetalle liegt. Die Materialklasse der Li-reichen Aktivmaterialien steht deshalb im Fokus der aktuellen Forschung.

2.2 Beugungsmethoden

Sämtlichen Beugungsmethoden ist gemein, dass bei einer Wechselwirkung der verwendeten kohärenten und monochromatischen Strahlung mit Materie die entsprechende Welle an deren Atomen gestreut wird (Huygens'sches Prinzip). Erfolgt die Streuung elastisch, also ohne einen Energieübertrag zwischen Welle und Materie, so treten Interferenzeffekte zwischen den gestreuten Wellen auf. Für den Fall, dass die Atome in der Materie in einer quasi-unendlichen (3-dimensional) periodischen Anordnung vorliegen, wie es in einem Kristallgitter gegeben ist, treten sehr scharfe Interferenzeffekte auf und man spricht von Reflexen im reziproken Raum. Diese können als Diffraktogramm detektiert werden. Das gilt jedoch nur, wenn die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in der Größenordnung der Atomabstände liegt. Aus den Reflexpositionen im Diffraktogramm kann (mit

Kenntnis der Wellenlänge der Strahlung) die Symmetrie und Metrik des beugenden Kristalls ausgelesen werden. Verschiedene Elemente streuen unterschiedlich stark, was sich auf die Reflexintensitäten auswirkt. Eine Analyse der Reflexintensitäten gibt also bei Kenntnis von Gitter und Basis sowie Zusammensetzung Aufschluss über die Verteilung der in Frage kommenden Atomsorten in der Elementarzelle des Kristalls. Zusätzlich wird die Reflexintensität durch die Temperatur beeinflusst. Je höher die Temperatur, desto stärker werden die Atome durch Schwingungen aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, wodurch im zeitlichen Mittel die Elektronendichte und somit auch die Reflexintensität geringer ist. Für einen nicht idealen Kristall gilt die Beugungsbedingung nicht mehr scharf und es ergibt sich eine endliche Reflexbreite. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Ursachen. Die erste Ursache ist die endliche Größe von Kristalliten. Die Beugungsbedingung gilt nur für einen idealen, unendlich ausgedehnten Kristall scharf. Liegt der Kristall in einem Größenbereich $\lesssim 500\text{ nm}$ vor, kann er nicht mehr als quasi-Kontinuum betrachtet werden und die durch die Interferenz der gebeugten Wellen entstehenden Reflexe besitzen eine endliche Breite. Die zweite Ursache für eine endliche Reflexbreite sind durch Gitterverspannungen hervorgerufene Gitterdehnungen, welche die ideale Translationssymmetrie in einem Kristall stören. Durch die Verspannung ergeben sich leicht unterschiedliche Atomabstände und somit leicht unterschiedliche Netzebenenabstände, was zu einer Reflexverteilung um die Reflexposition der idealen Struktur führt. Die instrumentelle Reflexverbreiterung, welche sich aus dem experimentellen Aufbau ergibt, kann über die Messung eines Standards berücksichtigt werden. Die Breite eines Reflexes gibt also Aufschluss über Partikelgröße und Gitterverspannungen. Dabei beeinflussen die verschiedenen Ursachen die Reflexbreite in ihrem Verlauf über den Beugungswinkel unterschiedlich und der Einfluss von Kristallitgröße und Verspannung kann üblicherweise isoliert werden. Ein Diffraktogramm beinhaltet somit unter anderem Informationen zu Gitter und Basis (Reflexposition), Besetzungszahlen (Reflexintensitäten) sowie Kristallitgröße und Gitterverspannung (Reflexbreite). In der Pulverbeugung werden alle Reflexe eines dreidimensionalen reziproken Raumes auf eine eindimensionale Linie projiziert. Bei der Einkristallbeugung, wie sie hier im Rahmen der Elektronenbeugung angewandt wird, wird ein zweidimensionales Diffraktogramm charakteristisch für die entsprechende Kristallorientierung aufgenommen.

2.2.1 Röntgenbeugung

Die Röntgen-Pulverbeugung (XRD) ist die Standardmethode zur Strukturaufklärung und Verfeinerung und kann an Laborgeräten durchgeführt werden. Für diese Arbeit

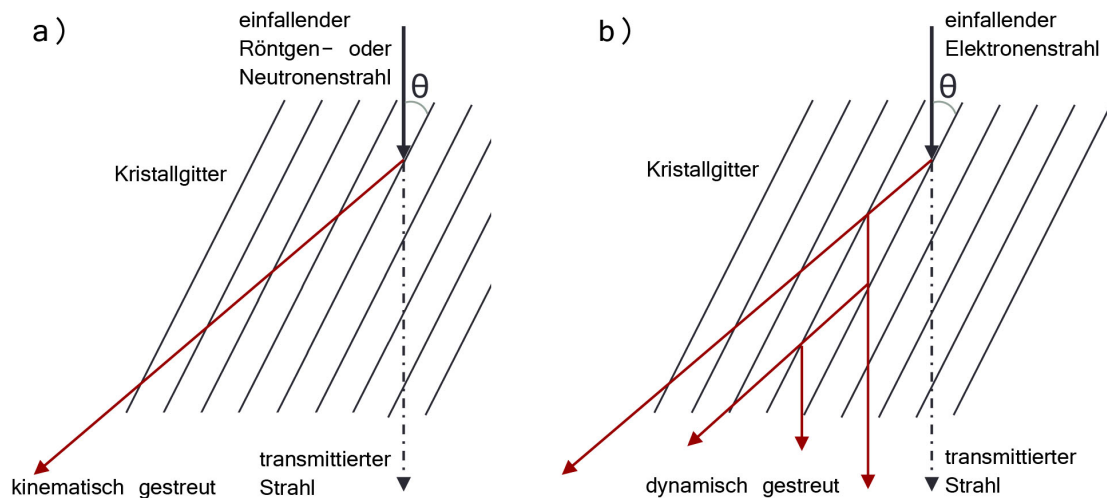


ABBILDUNG 2.10: a) Kinematische Streuung: Diese Bedingung trifft für Röntgenbeugung zu. b) Dynamische Streuung: Diese Bedingung liegt bei der Elektronenbeugung aufgrund der wesentlich stärkeren Wechselwirkung der Elektrons mit Materie vor.

wurde ausschließlich Synchrotron-Pulverbeugung (SRD - Synchrotron Radiation Diffraction) durchgeführt, welche in ihrer Funktionsweise XRD sehr ähnlich ist. Als anregende Strahlung wird jedoch Synchrotron-Strahlung mit einer Wellenlänge von (harter) Röntgenstrahlung verwendet, welche sich unter Anderem durch ihre hohe Brillanz auszeichnet. Dadurch ist es möglich, hochaufgelöste Pulverbeugungsdiffraktogramme in kurzer Zeit aufzunehmen. Bei der Röntgenbeugung wird monochromatisches Röntgenlicht zur Beugung verwendet. Die elektromagnetische Welle wechselwirkt dabei mit der Elektronendichte im Kristall und das Streuvermögen eines Atoms ist in erster Näherung proportional zu der Anzahl an Elektronen in seiner Elektronenhülle. Beinhaltet die Elementarzelle des beugenden Kristalls Atomsorten mit sehr ähnlicher Elektronenkonfiguration beziehungsweise Atomformfaktoren (wie zum Beispiel Nickel, Kobalt und Mangan), so sind die daraus entstehenden Intensitätsunterschiede gering. Dementsprechend ist die Bestimmung der Verteilung von Elementen mit ähnlicher Elektronendichte in der Elementarzelle (Besetzungszahlen) mit einer höheren Unsicherheit behaftet. Ähnliches gilt für Atomsorten mit einer sehr kleinen Elektronenzahl, wie zum Beispiel Lithium, die aufgrund der geringen Wechselwirkung nur wenig Intensität erzeugen. Die Welle-Materie Wechselwirkung ist nicht besonders stark ausgeprägt und es wird pro Röntgenquant von lediglich einem Streuprozess auf dem Transmissionspfad der Röntgenwelle durch den Kristallit ausgegangen. In diesem Falle spricht man von kinematischer Beugung.

2.2.2 Elektronenbeugung

Bei der Elektronenbeugung liegt eine Coulomb'sche Wechselwirkung des Elektrons mit dem Atomkern und der Elektronenhülle vor. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen

Elektron und Materie so stark, dass es nach wenigen Nanometern an Transmissionspfad zu multiplen Streuereignissen für ein und das selbe Elektron kommt. Das bedeutet, die Näherung der kinematischen Beugung ist hier nicht gültig (zumindest bei einer Probendicke größer als ein paar Nanometer) und man spricht von dynamischer Beugung. Der Unterschied zwischen kinematischer und dynamischer Beugung ist in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt. Der Nachteil der dynamischen Beugung ist, dass die Auswertung der Reflexintensitäten (Besetzungszahlen) sehr komplex ist und aus Gründen der Symmetrie ausgelöschte Reflexe aufgrund von Mehrfachstreuung trotzdem vorkommen können. Nur sofern spezielle Methoden der Elektronenbeugung angewandt werden, ist eine quantitative Auswertung der Reflexintensitäten möglich. Weitere Voraussetzungen für Elektronenbeugungsexperimente sind, dass sie sehr dünne, elektronentransparente Proben erfordern und sie fast ausschließlich nur unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden können.

2.3 Das Transmissionselektronenmikroskop

In diesem Abschnitt soll kurz der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) erklärt und die verschiedenen Analysemöglichkeiten, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt werden. Die entsprechenden Grundlagen wurden den Lehrbüchern „Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science“ und „Electron Crystallography - Electron Microscopy and Electron Diffraction“ entnommen [73, 74].

2.3.1 Aufbau und Justage

Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Mikroskops Jeol JEM 2100F. Ein TEM ist ein physikalisches Messgerät, in dem Elektronen über ein elektrisches Feld beschleunigt werden und deren Wechselwirkungssignale mit Materie detektiert werden. Entscheidend für die Interpretation der detektierten Signale ist eine sorgfältige Justage und Kalibrierung des Messgeräts. Ein TEM ist analog zu einem optischen Lichtmikroskop aufgebaut, allerdings verwendet es anstatt sichtbarem Licht monochrome, kohärente Elektronenstrahlung und anstatt optischer Linsen elektromagnetische. Alle bekannten Linsenfehler, wie chromatische Abberation C_c , sphärische Abberation C_s , Astigmatismus und Fehler höherer Ordnung, treffen auch auf elektromagnetische Linsen zu und limitieren die Auflösung. Während der Astigmatismus über Quadrupole korrigiert werden kann ist eine Korrektur von C_c und C_s mit dem hier verwendeten Gerät nicht möglich. Die Auswirkungen dieser Linsenfehler nehmen drastisch zu, je weiter der Elektronenstrahl von der optischen Achse (geometrischer Mittelpunkt

der elektromagnetischen Linse) entfernt ist. Ziel der Justage eines TEMs ist es somit den Elektronenstrahl mit den Deflektoren möglichst exakt auf der optischen Achse zu positionieren, wodurch die Linsenfehler minimiert werden. Die Justage folgt dabei einer festen Reihenfolge von der Elektronenquelle zum Detektor/Leuchtschirm.

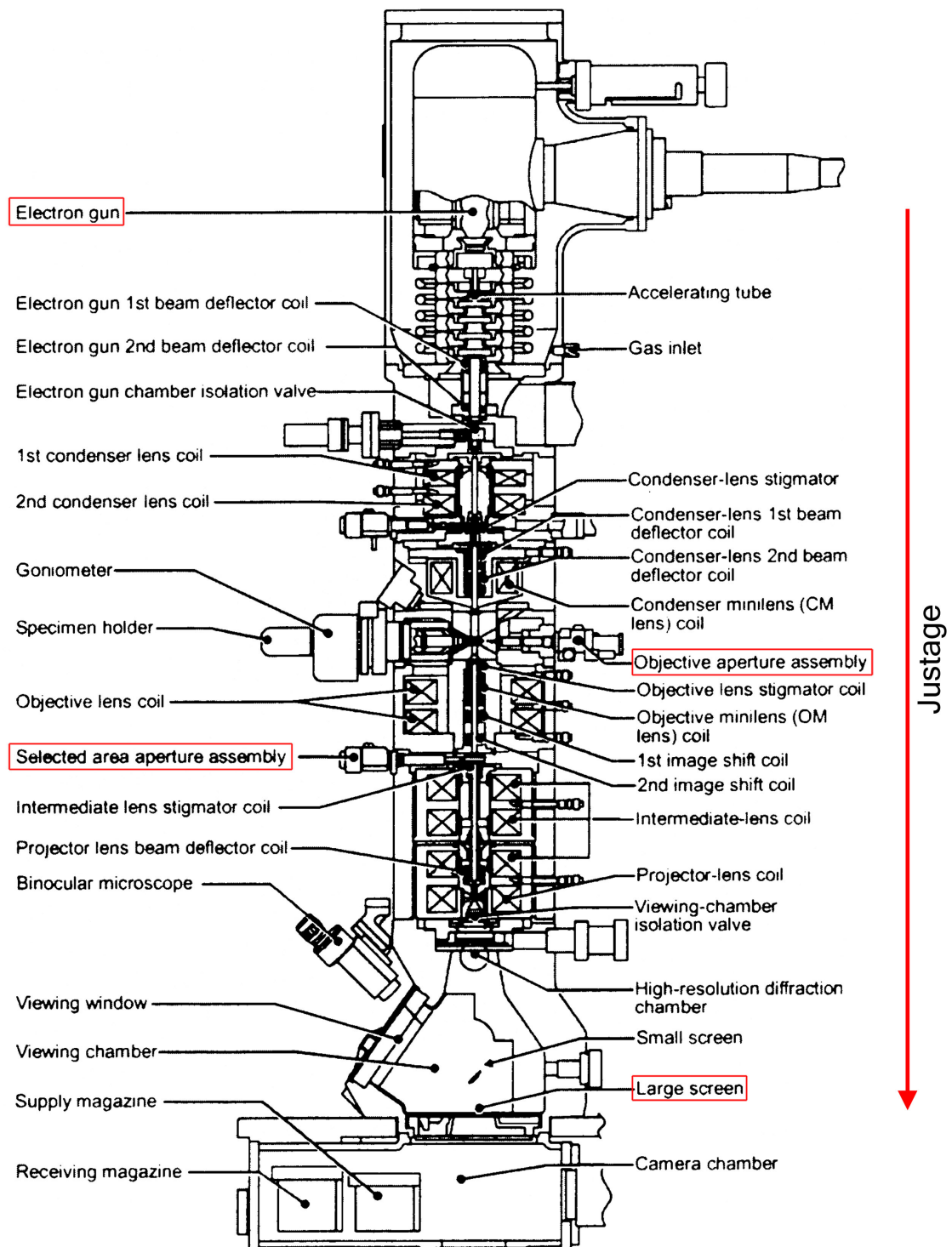


ABBILDUNG 2.11: Skizze des in dieser Arbeit verwendeten TEMs Jeol JEM 2100F. Die Skizze wurde der Bedienungsanleitung des TEMs entnommen.

2.3.2 Feinbereich Elektronenbeugung

Die Feinbereichsbeugung oder Selected Area Electron Diffraction (SAED) ist eine der Möglichkeiten Elektronenbeugungsexperimente in einem TEM durchzuführen. Dabei wird mit der Feinbereichsblende der Bereich der zu untersuchenden Probe ausgewählt, von dem ein Diffraktogramm erzeugt werden soll. Der möglichst parallel ausgerichtete Elektronenstrahl mit einer Wellenlänge von $0,0251 \text{ \AA}$ (200 kV Beschleunigungsspannung) wird an der Probe gebeugt und ein zweidimensionales Diffraktogramm entsteht.

2.3.3 Hellfeld: Massen- und Dickenkontrast

Kontrast ergibt sich über detektierbare Intensitätsunterschiede. Treffen Elektronen auf die Probe tritt Rutherford-Streuung auf (inkohärente Streuung). Dabei gilt, je schwerer das streuende Atom, desto höher die Wahrscheinlichkeit für einen inkohärenten Streuvorgang und desto stärker die Auslenkung. Das bedeutet, in einer chemisch inhomogenen Probe werden die Bereiche mit schwereren Atomen dunkler erscheinen als die Bereiche, welche aus leichten Elementen bestehen und es kann ein Kontrast detektiert werden. Ist die Probe chemisch homogen, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron gestreut wird, mit der Länge des Transmissionspfades des Elektrons durch die Probe. Dickere Probenbereiche erscheinen somit dunkler als dünne. Der Sachverhalt ist in Abbildung 2.12 a) bildlich dargestellt. Massen-/Dickenkontrast zeigt sich in Hellfeld-Aufnahmen, weil der Primärstrahl zur Abbildung verwendet wird und die abgebeugten Strahlen von der Objektivblende beschnitten werden.

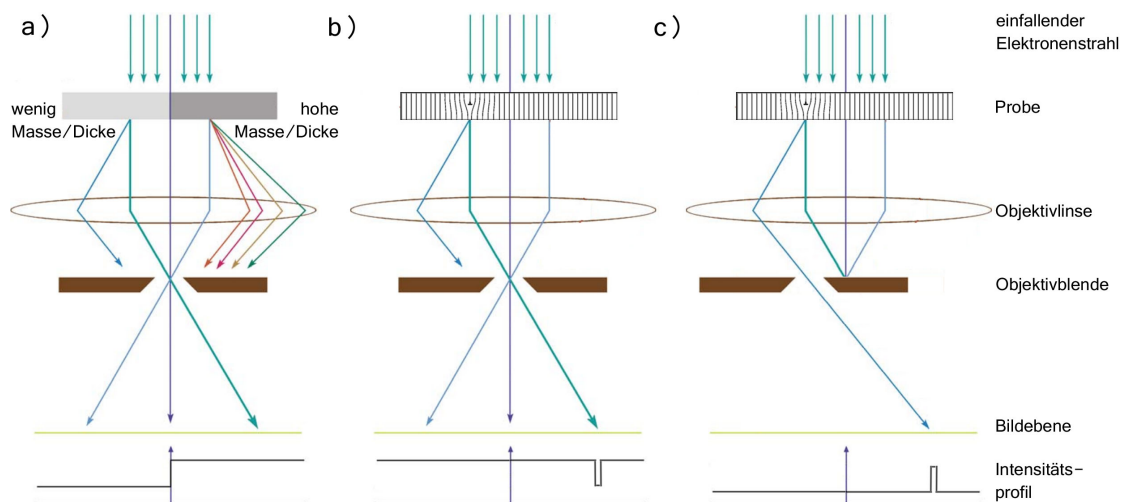


ABBILDUNG 2.12: a) Massen- und Dickenkontrast: Die stärker streuenden Bereiche erscheinen dunkler. b) Beugungskontrast: Stellen an denen sich das Kristallgitter beziehungsweise die Bragg-Bedingung ändert zeigen eine Veränderung des Kontrasts, hier an einer Versetzung. c) Dunkelfeld (Off-Center): Der Primärstrahl wird durch die Kontrastblende blockiert und abgebeugte Elektronen werden zur Abbildung verwendet. Die Grafiken wurden dem Buch „Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science“ entnommen. [73].

2.3.4 Hellfeld: Beugungskontrast

Beugungskontrast wird durch lokal unterschiedliche Beugungsbedingungen in kristallinen Proben erzeugt. Eine einkristalline (defektfreie) und eben dicke Probe erzeugt demnach keinen Kontrast. Ist das Kristallgitter jedoch zum Beispiel durch Defekte gestört, so verändert sich lokal die Beugungsbedingung, was zu Kontrast führt. Die Kontrastentstehung aufgrund einer Versetzung ist schematisch in Abbildung 2.12 b) skizziert. Nicht nur Versetzungen sondern jegliche Störung des Kristallgitters wie Stapelfehler, Korngrenzen, Gitterverspannungen, Ausscheidungen, etc. führen zu Beugungskontrast. Beugungskontrast zeigt sich in Hellfeldaufnahmen, weil der Primärstrahl zur Abbildung verwendet wird und die abgebeugten Strahlen von der Objektivenblende beschnitten werden. Dabei erscheinen Defekte relativ zu den defektfreien Bereichen der kristallinen Probe dunkel. Üblicherweise kann die Art des Defekts durch seine charakteristische Kontrastercheinung klassifiziert werden.

2.3.5 Dunkelfeld

Der Kontrast im Dunkelfeld wird erzeugt, indem der Primärstrahl von der Objektivenblende beschnitten wird und der abgebeugte Strahl zur Bildgebung verwendet wird. Die Kontrastentstehung ist schematisch in Abbildung 2.12 c) gezeigt. Je nachdem, welche abgebeugten Strahlen mit der Blende ausgewählt und zur Bilderzeugung gewählt werden, können selektiv unterschiedlich streuende Bereiche zur Abbildung verwendet werden.

2.3.6 Hochauflösendes TEM (HRTEM)

Massen-/Dicken- und Beugungskontrast wird als Amplitudenkontrast bezeichnet, weil die Intensitätsunterschiede auf Abschwächung des transmittierten Elektronenstrahls beruhen. Die Kontrastentstehung in HRTEM-Mustern hat eine andere physikalische Ursache und wird als Phasenkontrast bezeichnet. Detektiert wird ein Interferenzmuster zwischen der transmittierten und den durch das Kristallpotential gestreuten (transmittierten) Elektronenwellen. Die gestreuten Elektronen werden durch den Streuvektor u beschrieben. Neben der Probe hat das Objektivlinsensystem einen Einfluss auf die Phasenverschiebung $\chi(u)$. Zum einen kann über den Defokus ϵ eine Phasenverschiebung des gebeugten Strahls erzeugt werden. Zum anderen führt die sphärische Abberation C_s der Objektivlinse (Wellen mit großem Streuvektor werden stärker fokussiert als schwächere)

zu einer Phasendifferenz. Die Formel für $\chi(u)$ ist in 2.4 gezeigt. Wie nun das Kristallpotential als Interferenzmuster auf dem Detektor erscheint, wird mit der Kontrast-Transfer-Funktion 2.5 (CTF) beschrieben. Mit der Einhüllenden $D(u)$ wird der chromatischen Abberation C_c Rechnung getragen. Die CTF kann positive oder negative Werte annehmen, wobei der Kontrast beim Nulldurchgang invertiert wird. Da in den Sinus-term der Defokus ϵ und C_s eingeht, existiert ein ϵ , bei dem die CTF über einen weiten Frequenzbereich ein Vorzeichen beibehält (Scherzer-Defokus). Dieser Bereich bestimmt im Allgemeinen die Auflösung eines TEMs.

$$\chi(u) = \pi\epsilon\lambda u^2 + \frac{\pi C_s \lambda^3 u^4}{2} \quad (2.4)$$

$$T(u) = D(u) \sin(\chi(u)) \quad (2.5)$$

In Abbildung 2.13 sind die CTF und simulierte HRTEM-Muster von LiCoO_2 bei verschiedenen Defoki gezeigt. Der Einfluss des Defokus ist deutlich zu erkennen. Ein HRTEM-Muster bildet also nur im besten Falle ein leicht zu interpretierendes Muster ab, aus dem projizierte Atompositionen direkt abgeleitet werden können. Es spiegelt aber immer die Zentrosymmetrie des Kristallpotentials wider. Zur einfachen Interpretation von HRTEM-Mustern muss die Probe näherungsweise ein schwaches Phasenobjekt darstellen und der Scherzer-Defokus gewählt werden. Diese Bedingung ist gegeben, wenn die Elektronenwelle ausschließlich elastisch und kinematisch gestreut wird und der Elektronenstrahl parallel auf die Probe fällt. Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, existiert eine starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Materie, weshalb Mehrfachstreuung und damit verbundene nicht lineare Effekte auftreten. Ist der Kristall dünn genug, so können diese Effekte vernachlässigt werden und man spricht von einem schwachen Phasenobjekt. Wie dünn ein Kristall sein muss, um die Näherung als schwaches Phasenobjekt zu erfüllen, ist abhängig von der Wellenlänge des Elektrons und dem Kristallpotential der Probe. Nach Zuo et al. muss ein Metalloxid, welches mit einem 200 kV Gerät untersucht wird, dünner als 50 Å sein, um die Näherung als schwaches Phasenobjekt zu erfüllen. Die Dicke der in dieser Arbeit untersuchten Probenbereiche wurde nicht quantifiziert. Es muss aber davon ausgegangen werden, dass sie deutlich über 50 Å liegt und eine einfache Interpretation der HRTEM-Muster demnach nicht möglich ist. Um ein HRTEM-Muster zuverlässig beschreiben zu können muss die Interpretation von einer Simulation begleitet werden. Für die Simulation von HRTEM-Mustern gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Multislice-Methode verwendet. Der Vorteil der Multislice-Methode ist, dass sie im Gegensatz zur Blochwellen-Methode, welche ideale Kristallstrukturen voraussetzt, erlaubt, auch Simulationen von Kristallstrukturen mit eingebauten Defekten zu erstellen.

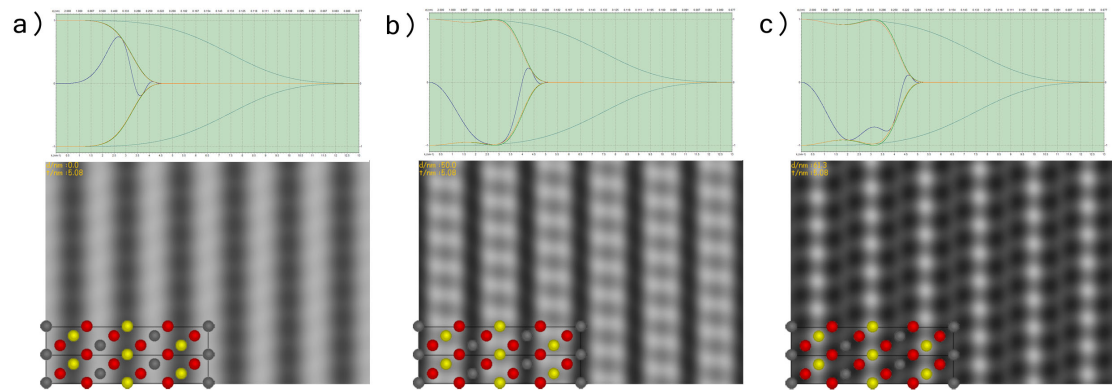


ABBILDUNG 2.13: Abgebildet sind die CTF mit dem entsprechenden HRTEM-Muster (5,08 nm dickes LiCoO_2 in $[110]_h$ -Orientierung) für ein Mikroskop mit den Parametern $U = 200 \text{ kV}$, $C_s = 1,0 \text{ nm}$, $C_c = 1,4 \text{ nm}$ und Konvergenzwinkel $\alpha = 1,3 \text{ mrad}$ mit einem Defokus von a) $\epsilon = 0 \text{ nm}$, b) $\epsilon = 50 \text{ nm}$ und c) $\epsilon = 61,3 \text{ nm}$. Der CTF Plot wurde mit dem CTF-Explorer von M. Sidorov erstellt und die HRTEM-Simulation mit dem Programm JEMS von P. Stadelmann.

Der mathematische Ansatz basiert darauf, dass das Strukturmodell entlang des Transmissionspfades der Elektronenwelle in einzelne Scheiben unterteilt wird. Die Dicke einer Scheibe sollte so gewählt werden, dass sie die Bedingung eines schwachen Phasenobjektes erfüllt. Das Programm simuliert die Modulation der Elektronenwelle durch das Kristallpotential einer Scheibe. Beim Wechsel zur nächsten Scheibe wird dann die modulierte Elektronenwelle übergeben, welche wiederum moduliert wird bis die Welle alle Scheiben durchschritten hat und daraus das HRTEM-Interferenzmuster erstellt wird.

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung

3.1 Materialsynthese

Die Materialsynthese wurde von Jinlong Liu unter der Betreuung von Professor Yongyao Xia an der Fudan Universität in Shanghai, China, durchgeführt¹. Ziel der Synthese war es, sich in der Nanostruktur unterscheidende Li-reiche NCM Nanokomposite mit identischer Zusammensetzung sowie Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung herzustellen. Insgesamt wurden von Jinlong Liu fünf $x\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-x)\text{NCM}$ Aktivkeramikpulver hergestellt, drei mit der Zusammensetzung $x = 0,5$ und jeweils eine mit der Zusammensetzung $x = 0,3$ und $x = 0,7$, im weiteren Verlauf der Arbeit MS55, CP55-1, CP55-2 sowie CP37 und CP73 genannt. Die ersten zwei Ziffern bezeichnen die Synthesemethode (MS = Molten Salt und CP = Coprecipitation) und die letzten beiden Ziffern stehen für die Zusammensetzung.

MS55 - Zuerst wurde ein (Ni-Co-Mn)CO₃-Precursor über eine Coprecipitation Methode hergestellt. Dazu wurde eine 2 molare wässrige Lösung aus NiSO₄, CoSO₄ und MnSO₄ im Verhältnis Ni:Co:Mn = 0,13:0,13:0,54 hergestellt und mit 50 °C warmer 2 molarer wässriger Na₂CO₃-Lösung, versetzt mit 0,2 mol NH₄OH, vermischt. Die ausgefallenen Übergangsmetallcarbonate wurden gefiltert, getrocknet und bei 500 °C kalziniert. Ein der Zusammensetzung $x = 0,5$ entsprechendes stöchiometrisches Gemisch aus Li₂CO₃ und dem gewonnenen Ni-Co-Mn-Oxid wurde mit KCl als Flussmittel (Schmelzpunkt 780 °C) im Verhältnis 1:4 in einem Al₂O₃-Tiegel sorgfältig durchmischt. Um Lithiumverluste durch Abdampfen auszugleichen, wurde 5 % zusätzliches Li₂CO₃ in der Mischung verwendet. Anschließend wurde der Tiegel mit einer Rate von 5 °C min⁻¹ auf 800 °C erhitzt und die Temperatur für 10 h gehalten, bevor der Tiegel frei auf Raumtemperatur

¹Department of Chemistry, Institute of New Energy, Fudan University, Shanghai 200433, People's Republic of China

abgekühlt wurde. Das entstandene Produkt wurde mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und gefiltert, bevor es bei 120 °C an Luft in einem Trockenofen für 24 h getrocknet wurde [66, 75].

CP55-1 - Auch für CP55-1 wurden die Übergangsmetallcarbonat-Precursoren über die Coprecipitation Methode hergestellt. Eine stöchiometrische Menge aus Li_2CO_3 und vorgepömpertem $(\text{Ni-Co-Mn})\text{CO}_3$ wurde sorgfältig gemischt und zu einem Pellet gepresst. Dabei wurde wieder 5 % Li_2CO_3 -Überschuss verwendet, um Lithiumverluste während des Kalzinierungsschritts auszugleichen. Das Pellet wurde mit einer Rate von 5°min^{-1} auf 900 °C erhitzt und die Temperatur für 10 h gehalten bevor es in flüssigem N_2 abgeschreckt wurde.

CP37, CP55-2 und CP73 - $(\text{Ni-Co-Mn})\text{OH}$ -Precursoren wurden über eine Coprecipitation-Methode hergestellt. Dazu wurde eine 2 molare wässrige Lösung aus NiSO_4 , CoSO_4 und MnSO_4 im Verhältnis entsprechend der angestrebten Zusammensetzung hergestellt und mit 50 °C warmer 2 molarer wässriger LiOH -Lösung, versetzt mit 0,2 mol NH_4OH , vermischt. Der ausgefallene Precursor wurde mit destilliertem Wasser sorgfältig gewaschen, gefiltert und bei 50 °C in einem Trockenofen getrocknet. Die so erhaltenen $(\text{Ni-Co-Mn})\text{OH}_2$ -Precursoren in jeweiligen Zusammensetzung wurden dann mit einer stöchiometrischen Menge LiOH (5 % zusätzliches LiOH , um Materialverlust im Kalzinierungsschritt auszugleichen) sorgfältig durchmischt. Aus der Mischung wurden Pellets gepresst, welche mit einer Rate von 5°min^{-1} auf 900 °C erhitzt wurden. Die Temperatur wurde für 10 h gehalten und das Pellet anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt [76].

3.2 Zellbau und elektrochemische Charakterisierung

Die Messung der elektrochemischen Eigenschaften wurde in elektrochemischen Zellen mit identischem Aufbau unter identischen Bedingungen bestimmt. Dadurch wurde sichergestellt, dass mögliche Unterschiede im elektrochemischen Verhalten auf Unterschiede des Kathoden-Aktivmaterials und nicht auf Variationen in anderen Zellkomponenten zurückzuführen sind.

Zellbau - Für den Zellbau wurde zuerst ein Kathodenverbund auf einem Al-Stromsammeler hergestellt. Dazu wurde eine 3,125 gew % Polyvinylidenfluorid (PVDF - Solvay Solef 6020) haltige 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP - Merck EMPLURA) Lösung hergestellt. Nach vollständiger Lösung des PVDF in NMP durch Rühren wurde das zuvor gemeinsam mit dem Leitrüß (TIMCAL Super C65) gemörserte Aktivmaterial hinzugefügt, so dass am Ende eine NMP Lösung mit 10 gew % Leitrüß, 80 gew % Aktivmaterial und

10 gew % PVDF vorlag. Anschließend wurde eine 200 μm dicke Schicht der dickflüssigen Dispersion auf Al-Folie gerakelt (Vorschubgeschwindigkeit 25 mm s^{-1}) und für 12 h bei 80°C in einem Trockenschrank getrocknet. Abbildung 3.1 zeigt eine auf Al-Folie gerakelte Schicht. Für die Herstellung der Knopfzellen vom Typ CR2032 wurden aus

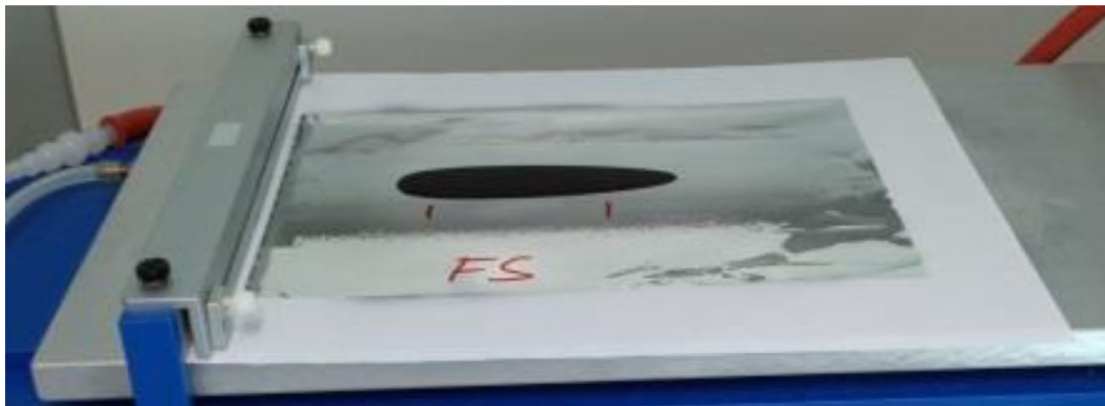


ABBILDUNG 3.1: Aufrakeln des Kathodenverbundmaterials auf die Aluminiumfolie.

den Kathodenverbundmaterialien runde Elektroden-Stanzlinge mit 12 mm Durchmesser ausgestanzt. Diese wurden anschließend gewogen, um die Menge an Aktivmaterial zu berechnen, welche 80 % des vom Al-Träger bereinigten Gewichts betrug. Danach wurden die Stanzlinge in einer Presse mit einem Gewicht von 5 t und einer Haltezeit von 15 s nachverdichtet. Der eigentliche Zellbau fand unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox statt. Dazu wurden die zuvor präparierten Kathoden-Stanzlinge noch einmal in der Glovebox in einem Vakuumofen bei 80°C für weitere 12 h getrocknet. Die Zellen wurden nach dem in Abbildung 3.2 gezeigten Schema gebaut. In den Boden der Knopfzelle wurde zuerst ein Metallplättchen/Spacer gelegt und auf diesen dann die Kathode mit der Aluminium-Seite nach unten beziehungsweise Kathodenverbund-Seite Richtung Lithium-Anode (oben) zeigend. Darauf kamen zwei Celgard 2325 Separatoren (Dicke 25 μm) und anschließend eine runde, auf einem Metallplättchen/Spacer haftende Lithium-Folie (14 mm Durchmesser und 500 μm Dicke). Bevor die Zelle über eine Presse mit dem Deckel verschlossen wurde, wurden noch eine Feder eingelegt und 150 ml Elektrolyt in die Zelle pipettiert (BASF LP30 Selectylite). Von jeder Probe wurden für den Formierzyklus, fünf Zyklen und 70 Zyklen jeweils zwei Testzellen gebaut, wovon eine für die TEM und die andere für die SRD Untersuchung verwendet wurde. Tabelle 3.1 listet die Aktivmassen der hergestellten Testzellen auf.

Galvanostatische Messungen - Alle Messungen wurden mit einer Rate von 0,2 C in einem Potentialfenster von 2,0 V bis 4,8 V mit einem Biologic VMP3 Potentiostat in einem Klimaschrank bei konstanten 25°C durchgeführt. Die C-Rate ist so definiert, dass bei einer Rate von 1 C die elektrochemische Zelle mit einem Ladestrom geladen wird, der notwendig ist, um die elektrochemische Zelle innerhalb einer Stunde vollständig zu laden.

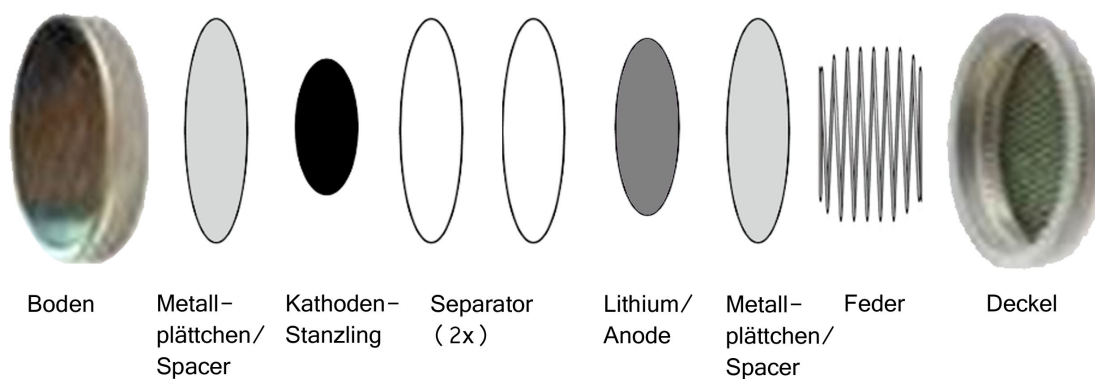


ABBILDUNG 3.2: Schematischer Aufbau einer Knopfzelle des Typs CR2032 mit allen verwendeten Komponenten.

		CP55-1	MS55	CP55-2	CP37	CP73
Formiert	TEM	3,26 mg	3,21 mg	7,13 mg	7,84 mg	6,92 mg
	SRD	3,44 mg	3,26 mg	7,80 mg	7,91 mg	7,71 mg
5 Zyklen	TEM	3,12 mg	3,20 mg	7,66 mg	7,99 mg	8,16 mg
	SRD	3,44 mg	3,06 mg	7,30 mg	7,99 mg	8,06 mg
70 Zyklen	TEM	3,36 mg	2,83 mg	3,68 mg	3,75 mg	3,58 mg
	SRD	3,46 mg	2,83 mg	3,71 mg	3,64 mg	3,87 mg
<i>In-situ</i>	SRD	-	-	7,40 mg	7,30 mg	7,53 mg

TABELLE 3.1: Aktivmassen auf den Kathodenstanzlingen in den CR2032 Knopfzellen für die entsprechenden Messungen.

Der Ladevorgang kann aber auch vor der vollständigen Delithierung beendet werden, sobald das obere Spannungslimit (in diesem Fall 4,8 V) erreicht ist. Eine C-Rate von 0,2 C entspricht demnach einem Ladestrom, welcher notwendig ist die elektrochemische Zelle innerhalb von 5 h vollständig zu laden. Dabei wurde für die vollständige Ladung die theoretische Kapazität des jeweiligen Aktivmaterials angenommen.

Von jedem Aktivmaterial wurde mit jeweils zwei Zellen der Formierzzyklus, die ersten fünf Zyklen und 70 Zyklen gemessen, bei durchgehender Aufzeichnung der Spannung-Strom-Kennlinie. Die unterschiedlichen Ermüdungszustände wurden aufgrund folgender Überlegungen gewählt: Der formierte Zustand wurde gewählt, weil es während der Aktivierung zu starken strukturellen Veränderungen kommt, die von besonderem Interesse sind. Der Zustand nach fünf Zyklen wurde gewählt, um zu überprüfen, ob noch Li_2MnO_3 -Strukturelemente nach nur wenigen Zyklen nachweisbar sind. Anhand des 70 mal zyklisierten Probenmaterials wird die fortgeschrittene Spinellbildung in dem Li-reichen Nanokomposit untersucht. Das Messprotokoll wurde aus zwei Gründen auf diese geringe Anzahl von Zyklierzuständen beschränkt. Der erste Grund ist die aufwändige TEM-Analyse, die für eine deutlich höhere Anzahl an Proben im Rahmen dieser Arbeit nicht zu bewältigen gewesen wäre. Der zweite Grund ist die stark limitierte Menge des zur Verfügung gestellten Probenmaterials, die es nicht erlaubte deutlich mehr Versuche zu

fahren. Die limitierte Probenmenge war auch der Grund, warum zum Beispiel eine Untersuchung des Verhaltens bei unterschiedlichen Zyklerraten oder Temperaturbereichen nicht durchgeführt werden konnte. Zur Berechnung der spezifischen Kapazität wurde die zuvor ermittelte Aktivmaterialmasse des jeweiligen Stanzlings verwendet (siehe Tabelle 3.1).

3.3 Synchrotron-Pulverbeugung

Ex-Situ Synchrotron-Pulverbeugung - Alle Synchrotron-Pulverbeugungsexperimente wurden am ALBA Synchrotron in Barcelona, Spanien, durchgeführt. Für die Beugungsexperimente wurde die High-Resolution/High-Throughput Powder Diffraction Beamline BL04-MSPD genutzt [77]. Alle Pulver wurden in Glaskapillaren im Winkelbereich $2\theta = 1^\circ$ bis 54° in Transmissions-/Debye-Scherrer Geometrie vermessen. Die Diffraktogramme wurden mit dem MYTHEN-II Detektor über einen Zeitraum von 40 s bei Raumtemperatur aufgenommen [78]. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite (Caglioti) der instrumentell bedingten Reflexverbreiterung wurde eine Rietveldverfeinerung unter Verwendung der pseudo-Voigt Funktion an dem Diffraktogramm eines zuvor gemessenen LaB_6 -Standards durchgeführt. Die pristine Materialien wurden mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,413\,33\,\text{\AA}^2$ in Glaskapillaren mit 0,5 mm Durchmesser gemessen. Für die Untersuchung der zyklisierten Proben musste den elektrochemischen Zellen vorerst die Kathode entnommen werden. Dazu wurden die fertig zyklisierten und entladenen Zellen unter Ar-Atmosphäre in einer Glovebox geöffnet und alles bis auf den Kathodenverbundstanzling entsorgt. Der Stanzling wurde durch ein zweistufiges DMC-Bad von anhaftenden Elektrolytresten gereinigt. Anschließend wurde das Aktivmaterial samt PVDF und Leitruß außerhalb der Glovebox an Luft-Atmosphäre von dem Al-Träger gekratzt, gemörsert und in Glaskapillaren mit 0,7 mm Durchmesser gefüllt. Die Synchrotron-Pulverdiffraktogramme der formierten, fünf und 70 mal zyklisierten Aktivmaterialien wurde mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,413\,268\,\text{\AA}^3$ gemessen.

In-Situ Synchrotron-Pulverbeugung - Zur besseren Beurteilung der strukturellen Änderungen während des Formierzyklus im Spannungsfenster von 2,0 V bis 4,8 V wurden in modifizierten Knopfzellen mit einem Kaptonfenster *in-situ* Synchrotron-Pulverbeugungsexperimente durchgeführt. Für die Messungen wurden Knopfzellen mit CP37, CP55-2 und CP73 Aktivmaterial verwendet, wobei die Messung von CP37 fehlgeschlagen ist. Die Zellen wurden mit einer Rate von C/10 ge- und entladen und circa alle 9 min ein Diffraktogramm aufgezeichnet, wodurch im Zeitraum der Ladung und Entladung 140

²Messzeit Juni 2014

³Messzeit Oktober 2014

Diffraktogramme detektiert wurden. Alle Synchrotron-Diffraktogramme wurden mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,413\,268\text{ \AA}$ aufgenommen.

3.4 TEM-Methoden

Die TEM-Untersuchungen wurden alle an einem Jeol JEM 2100F TEM der Ausführung „High Resolution“ durchgeführt, ausgestattet mit einer Schottky-Feldemissionskathode (S-FEG), einem Oxford Röntgendetektor für die Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), einer Gatan Ultrascan 1000 CCD Kamera (2024x2024 Pixel) und einem Gatan Doppelkipp-Analytik Probenhalter.

TEM-Justage - Alle Messungen wurden mit identischer Justage des Kondensorsystems durchgeführt, um gleiche Bedingungen (insbesondere des Konvergenzwinkels α) zu gewährleisten. Es wurde eine Einstellung mit möglichst geringer Intensität gewählt, um Beschädigung der Probe durch den Beschuss mit hochenergetischer Elektronenstrahlung zu vermeiden [79]. Die Justage wurde mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

- Beschleunigungsspannung: 200 kV
- Kondensorblende: 2 (zweitgrößte)
- Spotsize: 5
- α -Selector: 1
- Beleuchtung: voll ausgeleuchteter Schirm bei 600 kx Vergrößerung

Für die HRTEM-Aufnahmen wurde immer die selbe Beleuchtung und somit Konvergenzwinkel verwendet. Das gilt nicht für die Hellfeld (HF) und Dunkelfeld (DF) Aufnahmen bei geringerer Vergrößerung. Alle DF-Aufnahmen wurden On-Axis erstellt.

TEM-Probenpräparation - Für diese Arbeit wurden ausschließlich Pulverproben auf TEM Cu-Netzen mit einem dünnen, löchrigen und amorphen Kohlenstoff-Trägerfilm (lacey carbon Cu-grid) hergestellt. Dafür wurde das pristine Pulver in wasserfreiem Methanol (99,8% Reinheit) für mehrere Minuten zum Lösen von Agglomeraten mit einem Ultraschallfinger aufdispergiert. Anschließend wurde ein Tropfen der Dispersion auf ein Cu-Netz getropft und gewartet, bis das Lösungsmittel abgedampft war. Für die zyklisierten Proben musste erst das entladene Probenmaterial der Knopfzelle in einer Glovebox entnommen werden (Analog zur Probenentnahme für die Synchrotron-Pulverbeugungsexperimente). Die weiteren Schritte der Probenpräparation fanden nicht unter Schutzgasatmosphäre statt. Die PVDF-Matrix des Verbundmaterials wurde in

NMP unter Zuhilfenahme eines Magnetrührers und Ultraschallfingers gelöst und anschließend der Stromsammel entfernt. Dieser Schritt ist entscheidend und muss mit großer Sorgfalt durchgeführt werden, denn nicht vollständig von PVDF befreite Proben sind insbesondere für die HRTEM-Analyse unbrauchbar. Das aus der PVDF-Matrix gelöste Pulver wurde mit einer Zentrifuge absedimentiert und das verschmutzte Lösungsmittel durch frisches NMP ersetzt. Dann wurde wieder mit dem Ultraschallfinger aufdispergiert. Dieser Schritt wurde so lange wiederholt, bis nach dem Zentrifugieren klares NMP zurückblieb, was ein Zeichen dafür ist, dass nahezu aller Leitruß ausgewaschen wurde. Anschließend wurde das saubere Aktivmaterial absedimentiert und das NMP in mehreren Schritten durch Methanol ersetzt und die erhaltene Dispersion auf ein Cu-Netz getropft.

TEM-Bildaufbereitung - Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen sind mehr oder minder nachbearbeitet, um die entscheidenden Charakteristika hervorzuheben beziehungsweise zu betonen. Dazu wurden die Programme Digital Micrograph von Gatan (Version 3.9.0) und Photoshop von Adobe (CS5) verwendet.

- SAED - Zur Bearbeitung der Elektronenbeugungsbilder wurde das von D.R.G. Mitchell programmierte Plugin „DiffTools“ für Digital Micrograph verwendet. Es ist unter www.dmscripting.com/difftools frei verfügbar. Auf die Elektronenbeugungsbilder wurde die Option „reveal weak reflections“ angewandt. Die Anwendung erstellt ein neues Bild mit den Intensitäten $I_{neu} = I_{original}^{-(1/3)}$ für jedes Pixel entsprechend den Intensitäten $I_{original}$ des Originalbildes. Eine Auswertung der Intensitätsverteilungen über Grauwerte ist dann nicht mehr möglich, wird allerdings im Rahmen dieser Arbeit auch nicht durchgeführt.
- HRTEM - Die HRTEM Bilder sind mit einer Fast Fourier Transformation (FFT) bearbeitet. Die Vorgehensweise ist dabei wie folgt:
 1. Ausführen einer FFT auf das Originalbild
 2. Auswahl der Bragg-Beiträge mit einer Maske
 3. Erstellen der inversen FFT
 4. Addieren des FFT gefilterten Bildes auf das Originalbild
 5. Gegebenenfalls anpassen des Kontrastes in Bildausschnitten um spezielle Charakteristika hervorzuheben

Die Abfolge ist beispielhaft in Abbildung 3.3 dargestellt. Durch die Addition des Originalbildes zum FFT gefilterten Bild wird der Charakter des Originalbildes beibehalten aber das HRTEM-Muster hervorgehoben.

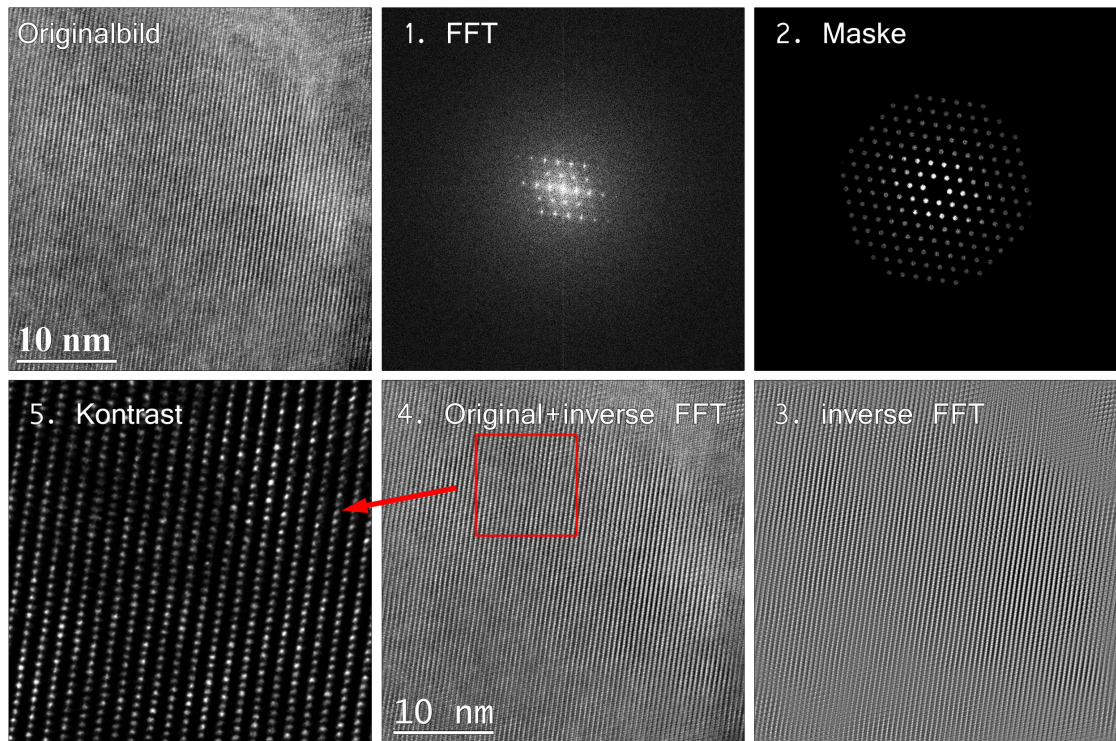


ABBILDUNG 3.3: Vorgehensweise der Bildaufbereitung der in dieser Arbeit gezeigten HRTEM-Muster.

- HF und DF - HF- und DF-Aufnahmen sind nahezu unbearbeitet, in manchen Fällen wurde gegebenenfalls mit Photoshop der Kontrast angepasst.

Kapitel 4

Ergebnisse und Auswertung

4.1 Elektrochemische Charakterisierung der Aktivmaterialien

Zuerst werden die Lade-/Entladeprofile der Testzellen gezeigt, an denen ausschließlich der Formierzyklus gemessen wurde. Anhand der gemessenen Lade- und Entladekapazitäten beziehungsweise der irreversiblen Kapazitätsverluste wird dann eine Abschätzung des irreversiblen Sauerstoffverlusts und der minimalen (reversiblen) anionischen Beteiligung des Sauerstoffs am Ladungsausgleich durchgeführt.

Anschließend werden die Lade-/Entladeprofile und die zugehörigen dQ/dV -Kurven der Testzellen gezeigt, die fünf und 70 Zyklen gelaufen sind. Anhand der Analyse der dQ/dV -Kurven kann die elektrochemische Beteiligung unterschiedlicher redoxaktiver Komponenten nachgewiesen werden. In dieser Darstellung treten bei einem für die entsprechende Komponente charakteristischen Potentialniveau Peaks auf. Das Redoxpotential ist stark abhängig von der näheren strukturellen Umgebung (Koordination) des redoxaktiven Elements, weshalb die elektrochemische Charakterisierung als sehr lokale Methode Rückschlüsse auf die an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Strukturkomponenten zulässt.

4.1.1 Auswertung der Kapazitätsbeiträge und Abschätzung der anionischen Beteiligung am Ladungsausgleich während des Formierzyklus

Die galvanostatischen Lade- und Entladekurven des Formierzyklus der fünf unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien sind in Abbildung 4.1 a)-e) gezeigt. Die Kennlinien von Zelle 1 und Zelle 2 der jeweiligen Zusammensetzung sind beinahe deckungsgleich,

was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestätigt. Anhand der Lade- und Entladekapazität ist es möglich, den maximalen Kapazitätsbeitrag, welcher auf redoxaktiven Übergangsmetallen basiert, über die in den Grundlagen vorgestellten Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 in Abschnitt 2.1.2, zu berechnen. Dabei geht man davon aus, dass jedweder irreversible Verlust von Kapazität im ersten Zyklus auf den Verlust von Sauerstoff an der Li_2MnO_3 -Komponente zurückzuführen ist und es dabei zu einer vollständigen Transformation in die LiMnO_2 -Komponente nach dem in Abbildung 2.8 gezeigten Mechanismus nach Tran et al. kommt [55, 58, 80]. Für die Gültigkeit der Gleichungen müssen folgende Vereinfachungen gelten:

- Jedes gemessene Elektron des Lade-/Entladestrom wird mit einem aus- beziehungsweise eingelagerten Lithium-Ion gleichgesetzt
- Der Kapazitätsbeitrag von $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ aus der NCM-Komponente ist vollständig reversibel
- Der irreversible Kapazitätsverlust ergibt sich ausschließlich über den Verlust von neutralem Sauerstoff
- Der Sauerstoff geht ausschließlich der Li_2MnO_3 -Komponente verloren, welche sich daraufhin vollständig in elektrochemisch aktives LiMnO_2 umwandelt
- Die Bildung einer spinellartigen Komponente im Formierzyklus ist ausgeschlossen
- Zusätzliche irreversible Kapazitätsverluste in anderen Teilen der Batterie werden nicht berücksichtigt (zum Beispiel durch Elektrolytzersetzung)

Die berechneten Kapazitätsbeiträge sind in Abbildung 4.1 durch farbige Balken eingezeichnet. Die theoretische Ladekapazität, basierend auf dem Lithiumgehalt des pristinen Materials in der jeweiligen Zusammensetzung, ist gekennzeichnet durch einen blauen Balken. Die reversible Kapazität der NCM-Komponente (grüner Balken) basiert auf Oxidation und Reduktion der im Kompositmaterial vorhandenen Übergangsmetalle Nickel und Kobalt. Der eingezeichnete Kapazitätsbeitrag leitet sich aus dem Anteil an Nickel und Kobalt in der jeweiligen Zusammensetzung ab. Die vollständige Oxidation der NCM-Komponente zeichnet sich durch den Übergang des Ladekurvenverlaufs in das Hochvoltplateau bei circa 4,5 V aus (vergleiche Abbildung 2.7 a). Für alle Proben stimmt die theoretische Ladekapazität der NCM-Komponente, ausgehend von der Zusammensetzung, mit dem experimentellen Übergang in das Hochvoltplateau überein, was die unterschiedliche Stöchiometrie indirekt bestätigt. Trotz des hohen Spannungsniveaus von 4,8 V am Ende des Ladevorgangs kann nicht restlos alles Lithium aus dem Material extrahiert werden. Weil die NCM-Komponente ab einem Potential von 4,5 V als vollständig oxidiert zu betrachten ist, wird das inaktive Lithium der Li_2MnO_3 -Komponente

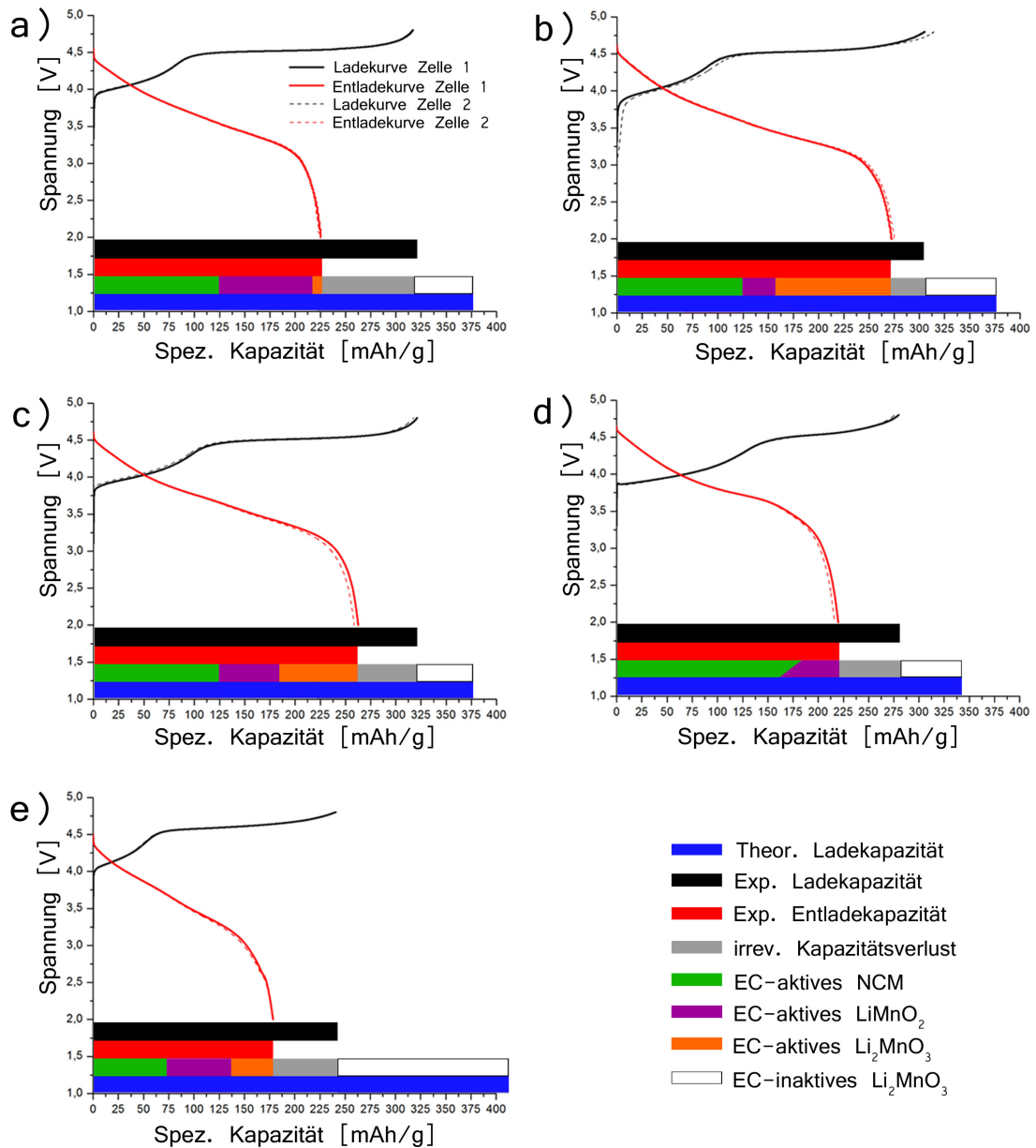


ABBILDUNG 4.1: Spannungsprofil der Lade- und Entladekurven des ersten Zyklus für a) CP55-1, b) MS55, c) CP55-2, d) CP37 und e) CP73. Die unterschiedlichen Kapazitätsbeiträge werden repräsentiert durch die farbigen Balken, deren Zuordnung der Farbkodierung zu entnehmen ist.

zugeordnet (weißer Balken). Der graue Balken symbolisiert den irreversiblen Kapazitätsverlust im ersten Zyklus und ergibt sich aus der Differenz zwischen der experimentellen Lade- und Entladekapazität. Er ist dem Kapazitätsverlust aufgrund der irreversiblen Sauerstoffabspaltung gleichzusetzen. Dem Reaktionsmechanismus zufolge ist der irreversible Kapazitätsverlust identisch mit dem maximalen reversiblen Kapazitätsbeitrag der frisch formierten, elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente (lila Balken). Das resultiert daraus, dass für zwei extrahierte Lithium aus der Li_2MnO_3 -Komponente pro

Formeleinheit nur ein Lithium in das frisch formierte LiMnO_2 wieder eingelagert werden kann. Die Formierung von LiMnO_2 mit elektrochemisch aktivem $\text{Mn}^{3+/4+}$ wird hier vorausgesetzt, um den theoretisch maximal möglichen Kapazitätsbeitrag von LiMnO_2 zu berechnen. Die Entladekapazität sollte sich aus den reversiblen Kapazitätsbeiträgen der NCM- und LiMnO_2 -Komponente zusammensetzen, also dem grünen und dem lila Balken. Wie anhand der eingezeichneten Balken zu erkennen, ist deren Summe allerdings deutlich kleiner als die experimentelle Entladekapazität symbolisiert durch den roten Balken (außer für CP37). Die Differenz ist als oranger Balken eingezeichnet. Dieser Kapazitätsbeitrag kann nicht mit einer reversiblen Beteiligung der Übergangsmetalle erklärt werden, weshalb er elektrochemisch aktivem Li_2MnO_3 zugeordnet wird.

Der verantwortliche Redox-Mechanismus für eine elektrochemisch aktive Li_2MnO_3 -Komponente ist noch nicht vollständig aufgeklärt, eine weitere Oxidation der Übergangsmetalle in Zustände höher als +4 gilt jedoch als ausgeschlossen. Als einzig möglicher Redox-Partner kommt somit der Sauerstoff in Frage. Sathiya et al. konnten für das strukturell und elektrochemisch verwandte $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ eine Sauerstoff-Redoxaktivität aufgrund von superoxo- oder peroxyartigen Signalen in Röntgenphotoelektronen- (XPS) und Elektronenspinresonanzspektren (EPR) nachweisen [68]. Die Bildung von Super-/Peroxiden während des Ladevorgangs und deren Reduktion bei der Entladung wird auch in Li-reichen NCM Schichtoxiden als Redoxmechanismus für die reversible Beteiligung der Li_2MnO_3 -Komponente vermutet [50, 69]. Der orange Balken entspricht also der anomalen Kapazität durch reversibel redoxaktiven Sauerstoff. Ergebnisse von Koga und Jiang et al. zeigen, dass nur sehr wenig Mn^{3+} nach der Formierung in Li-reichen Aktivmaterialien vorliegt [69, 81]. Es ist also nicht davon auszugehen, dass die LiMnO_2 -Formierung ohne Einschränkung abläuft. Der Kapazitätsbeitrag, welcher der LiMnO_2 -Komponente zugerechnet wird, ist also als maximal möglicher Kapazitätsbeitrag zu der Entladekapazität im Formierzyklus anzusehen. Es ist aber aufgrund der Ergebnisse von Koga und Jiang et al. zu erwarten, dass er darunter liegt. Da die berechnete Kapazität für LiMnO_2 dem maximal möglichen Beitrag entspricht, ist die berechnete anomale Kapazität als kleinstmöglicher Beitrag von redoxaktivem Sauerstoff anzusehen (unter der Voraussetzung, dass der NCM Betrag konstant ist). Die hier gewählte Form der Auswertung macht deutlich, dass im Formierzyklus von Li-reichen Schichtstrukturen während des Ladevorgangs neben der LiMnO_2 -Formierung mindestens ein weiterer Prozess ablaufen muss. Auf der einen Seite steht der irreversible Sauerstoffabbau gekoppelt mit der Formierung von LiMnO_2 und auf der anderen Seite eine Sauerstoff-Redoxaktivität, die eine reversible Beteiligung der Li_2MnO_3 -Komponente an der elektrochemischen Reaktion zulässt. Es ist demnach möglich aus einer einfachen Abschätzung der Kapazitätsbeiträge eine reversible Beteiligung des Sauerstoffs am Redoxprozess nachzuweisen. Die numerischen Werte der gemessenen und berechneten Kapazitätsbeiträge sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Die Auswertung der drei Proben CP55-1, MS55 und CP55-2 mit identischer

	CP55-1	MS55	CP55-2	CP37	CP73
Theor. Ladekap. NCM [mAhg ⁻¹]	126	126	126	184	73
Theor. Ladekap. Li ₂ MnO ₃ [mAhg ⁻¹]	251	251	251	157	339
Theor. Gesamtladekap. [mAhg ⁻¹]	377	377	377	341	412
Theor. Entladekap. NCM [mAhg ⁻¹]	126	126	126	184	73
Theor. Entladekap. LiMnO ₂ [mAhg ⁻¹]	125	125	125	79	169
Theor. Gesamtentladekap. [mAhg ⁻¹]	251	251	251	262	242
Ladekap. [mAhg ⁻¹]	316	305	321	280	241
Entladekap. [mAhg ⁻¹]	224	273	262	220	178
EC-Aktives NMC	126	126	126	184	73
EC-Inaktives Li ₂ MnO ₃ [mAhg ⁻¹]	61	72	56	61	171
Irrev. Verlust [mAhg ⁻¹]	92	32	59	60	63
EC-aktiviertes LiMnO ₂ [mAhg ⁻¹]	92	32	59	60	63
EC-aktives Li ₂ MnO ₃ [mAhg ⁻¹]	6	115	77	-24	42

TABELLE 4.1: Kapazitätsbeiträge der unterschiedlichen Komponenten in der jeweiligen Zusammensetzung im ersten Zyklus.

0,5Li₂MnO₃:0,5NCM Zusammensetzung zeigt eine sehr ähnliche Ladekapazität, aber deutlich unterschiedliche Entladekapazitäten. Insbesondere der Anteil, welcher der Sauerstoffaktivität zugeschrieben wird, unterscheidet sich erheblich. CP55-1 zeigt mit 92 mAhg⁻¹ den größten irreversiblen Kapazitätsverlust und der berechnete reversible Kapazitätsbeitrag für die Li₂MnO₃-Komponente ist klein. Für MS55 kommt es zum geringsten irreversiblen Kapazitätsverlust von 32 mAhg⁻¹ und einem hohen berechneten reversiblen Li₂MnO₃-Kapazitätsbeitrag von 115 mAhg⁻¹. Für CP55-2 beträgt die berechnete anomale Kapazität 77 mAhg⁻¹ und der Kapazitätsbeitrag der LiMnO₂-Komponente 59 mAhg⁻¹. Für die Proben 0,3Li₂MnO₃:0,7NCM und 0,7Li₂MnO₃:0,3NCM überwiegt anscheinend aufgrund der Zusammensetzung jeweils die elektrochemische Charakteristik der Komponente, die den höheren Anteil besitzt. Das macht sich in den elektrochemischen Eigenschaften dadurch bemerkbar, dass die Einzelcharakteristik der dominierenden Komponente deutlich zu Tage tritt. Reines NCM wird ab einer Ladespannung > 4,5 V instabil und es kommt zu hohen irreversiblen Verlusten aufgrund von Sauerstoffoxidation [26]. Das erklärt den hohen irreversiblen Verlust von CP37, weshalb auf Basis des Reaktionsmechanismus von Yu et al. keine elektrochemisch aktive

Li_2MnO_3 -Komponente berechnet werden kann. Es ist davon auszugehen, dass CP37 aufgrund des hohen NCM-Anteils nicht stabil bis 4,8 V delithiiert werden kann. Für CP73 bleibt mit 171 mAhg^{-1} an inaktiver Kapazität ein großer Teil der theoretischen Kapazität ungenutzt. Das wird dem hohen Anteil an Li_2MnO_3 in dieser Zusammensetzung zugeschrieben, dessen schlechte elektrochemische Aktivierbarkeit bekannt ist.

4.1.2 Lade- und Entladekurven der fünf und 70 Zyklen Testzellen

In Abbildung 4.2 sind die Lade-/Entladekurven der fünf und 70 Zyklen Testzellen gezeigt. Der Übersicht halber sind nur die Kurven von jeweils einer Zelle abgebildet. Die Reproduzierbarkeit der fünf Zyklen Testzellen war sehr gut und auch die der 70 Zyklen Testzellen war akzeptabel, wie die grafisch dargestellte Entladekapazität über der Zyklenzahl zeigt. Für die zwei CP73 Zellen kommt es ab dem 25. Zyklus zu größeren Abweichungen. Der Verlauf der Lade- und Entladekurven zeigt, dass MS55 die hohe Entladekapazität auch im zweiten Zyklus noch halten kann, verliert dann in den weiteren Zyklen aber kontinuierlich an Kapazität. Für CP55-2 kommt es direkt zu einem kontinuierlichen Verlust der Entladekapazität. Anders verhält sich das CP55-1 Aktivmaterial, denn in den ersten drei Zyklen steigt die Kapazität sogar um 5 mAhg^{-1} . Dieser Effekt ist für die CP73 Zelle noch wesentlich stärker ausgeprägt, so kommt es in den ersten fünf Zyklen zu einem Anstieg der Entladekapazität um 48 mAhg^{-1} von 183 mAhg^{-1} auf 231 mAhg^{-1} . CP37 weist einen deutlichen Kapazitätsverlust während der ersten fünf Zyklen auf, was auf den hohen NCM-Anteil zurückzuführen ist, welcher ab 4,5 V strukturell instabil wird [26]. Die Lade-/Entladekurven der 70 mal zyklerten Testzellen zeigen mit zunehmender Zyklenzahl einen Kapazitätsverlust, gekoppelt an einen deutlichen Abfall der mittleren Spannung. Der Voltage-Fade ist auf die Formierung der spinellartigen Komponente mit zunehmender Zyklenzahl zurückzuführen [56]. Bemerkenswert ist, dass für MS55 mit der höchsten Entladekapazität im Formierzyklus nach 70 Zyklen die geringste Entladekapazität mit 109 mAhg^{-1} gemessen wird, während für CP55-1, welches bei identischer Zusammensetzung im Formierzyklus die höchsten irreversiblen Verluste aufweist, nach 70 Zyklen mit 182 mAhg^{-1} die höchste Entladekapazität zeigt. Unabhängig von der Zusammensetzung ist die Entladekapazität nach dem 70. Zyklus für CP37, CP55-2 und CP73 Proben mit Werten um 130 mAhg^{-1} relativ ähnlich.

4.1.3 Zuordnung der Redoxpeaks in den inkrementellen Lade- und Entladekurven

Die Veränderungen in den Lade- und Entladekurven zeigen sich besonders deutlich in der inkrementellen dQ/dV -Darstellung. Theoretisch ist es möglich, einzelne Peaks in

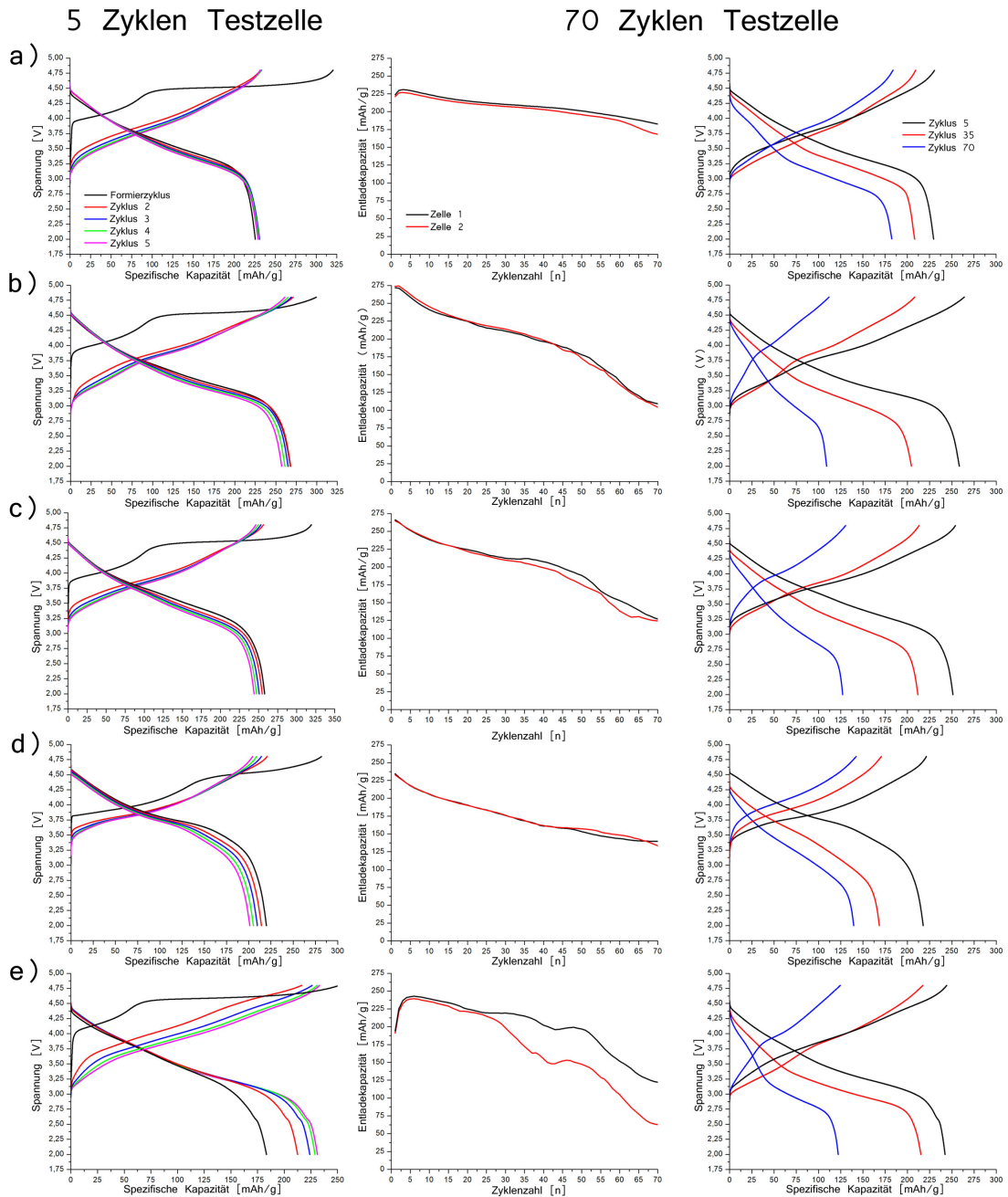


ABBILDUNG 4.2: Spannungsprofile der fünf und 70 Zyklen Testzellen aller Proben. Mit aufgeführt ist der Entladekapazitätserhalt über der Zykluszahl der beiden 70 Zyklen Testzellen der jeweiligen Probe. a) CP55-1, b) MS55, c) CP55-2, d) CP37 und e) CP73.

der dQ/dV -Darstellung konkreten Oxidations- beziehungsweise Reduktionsprozessen in einer definierten strukturellen Umgebung zuzuordnen. Es ist bekannt, dass neben der elektrochemisch aktiven NCM-Komponente nach der Formierung auch elektrochemisch aktives LiMnO_2 sowie Li_2MnO_3 (über anionischen Redoxpartner) und eine spinellartige Komponente vorliegen können. Aus diesem Grund wird eine Zusammenfassung von Literaturwerten zu den entsprechenden reinen Referenzmaterialien angegeben. Prinzipiell

sind Redoxpotentiale symmetrisch, was bedeutet, dass die Oxidation und die Reduktion einer redoxaktiven Komponente im Idealfall bei gleichem Potential stattfindet. Diese Tatsache hilft dabei, nicht identifizierbare Peaks zuzuordnen, falls der zugehörige Oxidationspeak beziehungsweise Reduktionspeak bekannt ist. Abbildung 4.3 zeigt die ent-

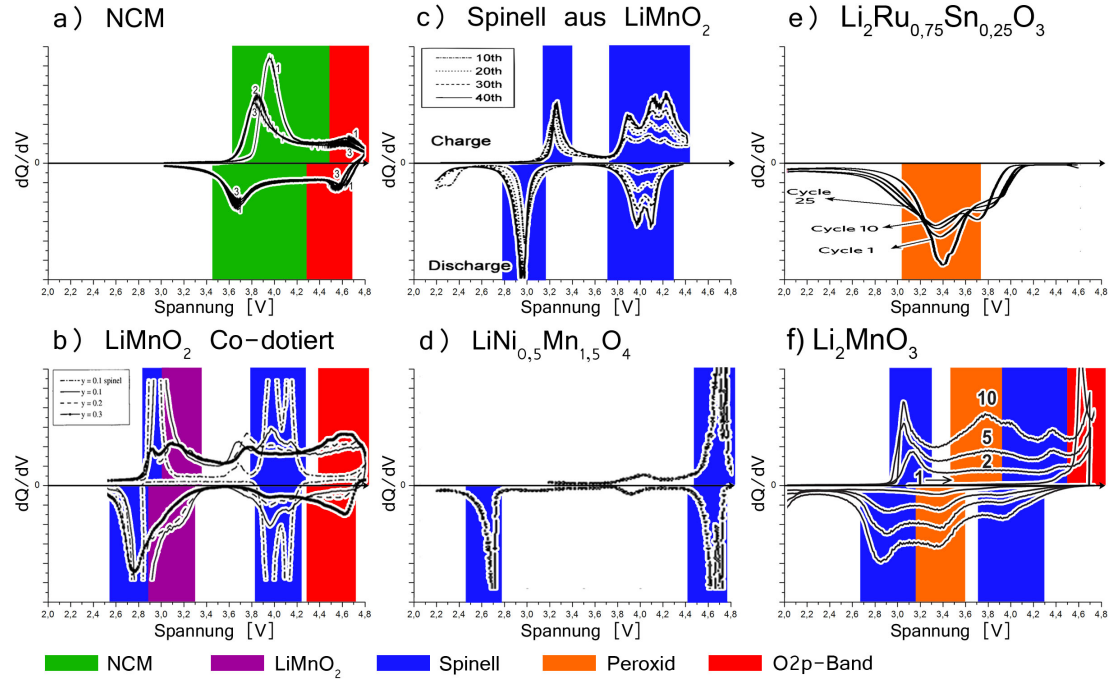


ABBILDUNG 4.3: Literaturvergleiche zur Auswertung der dQ/dV -Kurven: a) NCM [82], b) R $\bar{3}m$ -stabilisiertes LiMnO_2 [21], c) Spinell aus orthorhombischem LiMnO_2 [16], d) $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinell [46], e) $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ [68] und f) von reinem Li_2MnO_3 [40]. Die Spannungsfenster in denen die entsprechenden Strukturen elektrochemisch aktiv sind, sind farbig hinterlegt.

sprechenden publizierten Daten. In a) ist die von Shaju et al. gemessene Referenzkurve für NCM dargestellt [82]. Dabei ist der Bereich, welcher der Oxidation und Reduktion von Nickel und Kobalt zugeordnet wird, grün hinterlegt. Im roten Bereich über 4,5 V ist eher von einer Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band auszugehen [83]. Als zweite R $\bar{3}m$ -Struktur kommt nach der Formierung elektrochemisch aktives LiMnO_2 in Betracht. Dieses ist in Reinform in dieser Kristallstruktur nicht herzustellen, weshalb in b) die von Armstrong et al. vorgestellten dQ/dV -Kurven von Kobalt-stabilisiertem LiMnO_2 als Referenz verwendet werden [21]. Hier zeigt sich zusätzlich eine starke überlagerte Spinellcharakteristik, deren Spannungsfenster blau hinterlegt ist. Der Spannungsbereich, in welchem die LiMnO_2 -Komponente aktiv ist, ist lila hinterlegt. Der rote Bereich kennzeichnet wieder das Potentialfenster $> 4,5$ V, in dem eine Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band zu erwarten ist. Aufgrund der Zusammensetzung kommen verschiedene Spinelle in Betracht. Es gibt reine Mangan-Spinelle, Mangan-Spinelle mit Kobalt- oder Nickel-Anteil oder Mangan-Spinelle mit Kobalt- und Nickel-Anteil, in geordneten Phasen oder als Mischkristall. Das blau hinterlegte Potentialfenster in b) soll einen Kobalt-haltigen

Mangan-Spinell repräsentieren, da es sich um Spinell aus Kobalt-stabilisierten LiMnO_2 handelt. Das Potentialfenster von Spinell, der durch Zyklierung von reinem orthorhombischen LiMnO_2 entsteht, ist in c) gezeigt [16]. Eine andere denkbare Variante ist der sogenannte Hochvoltspinell $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, der einem geordneten Nickel-Mangan-Spinell entspricht [46]. Die entsprechenden dQ/dV -Kurven sind in d) gezeigt und die aktiven Spannungsfenster wieder blau hinterlegt.

In Abbildung 4.3 e) sind dQ/dV -Entladekurven von $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ gezeigt. Sathiya et al. konnten für dieses Material eine reversible Redoxaktivität des Sauerstoffs nachweisen, welche auf die Formierung von peroxidartigen Anionen während des Ladevorgangs zurückgeführt werden konnte [68]. Das entsprechende Potentialfenster ist orange hinterlegt. Leider sind der Publikation keine Daten zu den Ladekurven zu entnehmen. Sauerstoff-Anionen können in Festkörpervverbindungen neben der O^{2-} -Konfiguration vor allem mit Alkali- und Erdalkalimetallen sehr unterschiedliche Oxidationsstufen erreichen. So sind Verbindungen mit Peroxid O_2^{2-} -, Tetroxid O_4^{2-} -, Superoxid/Hyperoxid O_2^- -, Ozonid O_3^- - und Sesquioxid O_3^{2-} -Anionen bekannt [84, 85]. Peroxidartige Anionen sind aufgrund des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters in den Li-reichen Schichtstrukturen schwer nachzuvollziehen. Denn bei Peroxiden handelt es sich nicht um einzelne O^- -Anionen, die durch Oxidation von O^{2-} -Anionen entstehen, wodurch die ccp-Ordnung des Sauerstoffs erhalten bleiben könnte, sondern es handelt sich um diskrete O_2^{2-} -Anionen, wodurch die ccp-Ordnung des Sauerstoffs zumindest lokal um das Peroxid anion gestört sein muss. Dass Peroxide diskrete Anionen innerhalb eines Kristallgitters darstellen wird am Beispiel der Kristallstruktur von $\text{Ca}^{2+}\text{O}_2^{2-}$ deutlich (siehe Abbildung 4.4 a) [86]. Peroxidartige Anionen können mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden nicht direkt nachgewiesen werden, da die gezeigten Daten keinen expliziten Nachweis für den Oxidationszustand von Sauerstoff zulassen und zusätzlich die meisten Messungen an entladenen Aktivmaterialien stattfanden. Über die Abschätzung der Kapazitäten im vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 konnte jedoch gezeigt werden, dass es zu einer reversiblen anionischen Ladungskompensation für den Lithium-Aus- und Einbau kommen muss. Die in dieser Arbeit vorgestellten dQ/dV -Kurven zeigen eine elektrochemische Aktivität im selben Spannungsfenster, wie sie von Sathiya et al. für peroxidartige Anionen in $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ nachgewiesen wurden, weshalb deren Ergebnisse wahrscheinlich auf Li-reiche Schichtstrukturen übertragen werden können [68]. Abbildung 4.4 b) und c) zeigt die von Sathiya et al. publizierten XPS und EPR Daten, die eine peroxoartige Spezies bei einer Ladespannung von 4,6 V in $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ nachweisen. Das XPS-Spektrum des $\text{O}1s$ -Orbitals zeigt einen neuen Peak, den sie einem $\text{O}^-/\text{O}_2^{2-}$ -Anion zuweisen. Wesentlich eindeutiger in der Aussage ist das EPR-Spektrum, dass sie im Ladezustand von 4,6 V bei 4 K aufgenommen haben. Der starke Ausschlag bei circa 445 mT ist vergleichbar mit dem EPR-Spektrum von $\text{Ca}^{2+}\text{O}_2^{2-}$, in dem das

Peroxid-Anion unumstritten ist [86]. Aufgrund ihrer Messdaten gehen Sathiya et al. davon aus, dass es erst zu einer Oxidation von Ru^{4+} zu Ru^{5+} kommt, dann aber durch einen Ladungsübertrag vom Ruthenium zum Sauerstoff der stabilere Zustand des oxidierten Sauerstoffs durch die Formierung einer peroxo- oder superoxoartigen Spezies eintritt. Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 4.4 d) dargestellt. Die von Hy et al. präsentierten Röntgenabsorptionsspektroskopie-Spektren (Soft-XAS) an der O-K Kante für $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ in verschiedenen Ladezuständen zeigen, dass ein ähnlicher Mechanismus für Kobalt-freie Li-reiche Schichtstrukturen denkbar ist [87]. Die in Abbildung 4.4 e) gezeigten Soft-XAS Spektren werden von Hy et al. wie folgt interpretiert: Der Bereich größer 534 eV ist dem Sauerstoff 2p Band zugeordnet, welches mit dem wenig definierten 4sp-Band hybridisiert ist. Der Bereich kleiner 534 eV entspricht dem Sauerstoff 2p Band, welches mit dem scharfen Übergangsmetall 3d Band hybridisiert. Das Übergangsmetall 3d Band ist geteilt in das t_{2g} - und e_g -Band, weshalb sich in diesem Bereich zwei Peaks bei 528,7 eV und 531,2 eV befinden. Der pristine Zustand ist die Referenz. Das Spektrum des auf 4,4 V geladenen Materials zeigt eine Verschiebung im Pre-Peak bei (528,7 eV), welche der Oxidation des Übergangsmetalls zugeschrieben wird. Bei 4,55 V ist diese Verschiebung des Pre-Peaks wieder verschwunden. Die gleichzeitig detektierte Veränderung bei circa 533,6 eV wird dabei von Hy et al. nicht erwähnt. Eine starke Veränderung erfährt die Peak-Form in dem auf 4,8 V geladenen Material, wobei Intensität zwischen den Peaks bei 528,7 eV und 531,2 eV detektiert wird. Der Verlauf der O-K Soft-XAS-Spektren ist qualitativ vergleichbar mit den XPS-Spektren von Sathiya et al., in dem erst das Metall oxidiert wird und dann ein Ladungsübertrag vom Metall zum Sauerstoffs stattfindet, wodurch das Metall wieder reduziert und der Sauerstoff oxidiert wird. Es ist also möglich die Ergebnisse des Ru/Sn-Systems auf ein Li-reiches Ni/Mn-System zu übertragen. In Abbildung 4.3 f) sind die von Amalraj et al. publizierten dQ/dV -Kurven von reinem Li_2MnO_3 gezeigt [40]. Die Kurven zeigen für die Entladekurven eine Aktivität im selben Spannungsfenster wie $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$, weshalb auch hier eine Peroxidaktivität nahe liegt. Für die gezeigten Kurven kann aus Symmetriegründen auch das Spannungsfenster für die Peroxidbildung im Ladeprozess abgeleitet werden (auch orange hinterlegt). Zusätzlich ist eine starke Spinellbeteiligung im blau hinterlegten Spannungsbereich zu erkennen. Die Veränderung des Kurvenverlaufs mit der Zyklenzahl in Abbildung 4.3 f) lässt sich dann wie folgt erklären: Im ersten Zyklus ist das Material elektrochemisch inaktiv bis es bei circa 4,5 V zu einem starken Sauerstoffausbau kommt (rot hinterlegt). Bei der Entladung ist dann lediglich eine geringe Kapazität (näherungsweise die Fläche unter Kurve) zu erkennen, welche weitestgehend auf eine Peroxidreduzierung zurückzuführen ist (Peak im orange hinterlegten Spannungsfenster). Die Peroxidbildung scheint für Li_2MnO_3 jedoch von einer parallelen, direkten Spinellformierung begleitet zu sein, welcher im zweiten Zyklus dann elektrochemisch delithiiert werden kann. Die Spinell- und auch Peroxidaktivität nimmt dann beständig mit zunehmender Zyklenzahl zu. Die

reversible Peroxidaktivität lässt sich also auch auf reines Li_2MnO_3 übertragen.

Aufgrund der Literaturdaten ist es nun möglich abzuschätzen, welche der entsprechen-

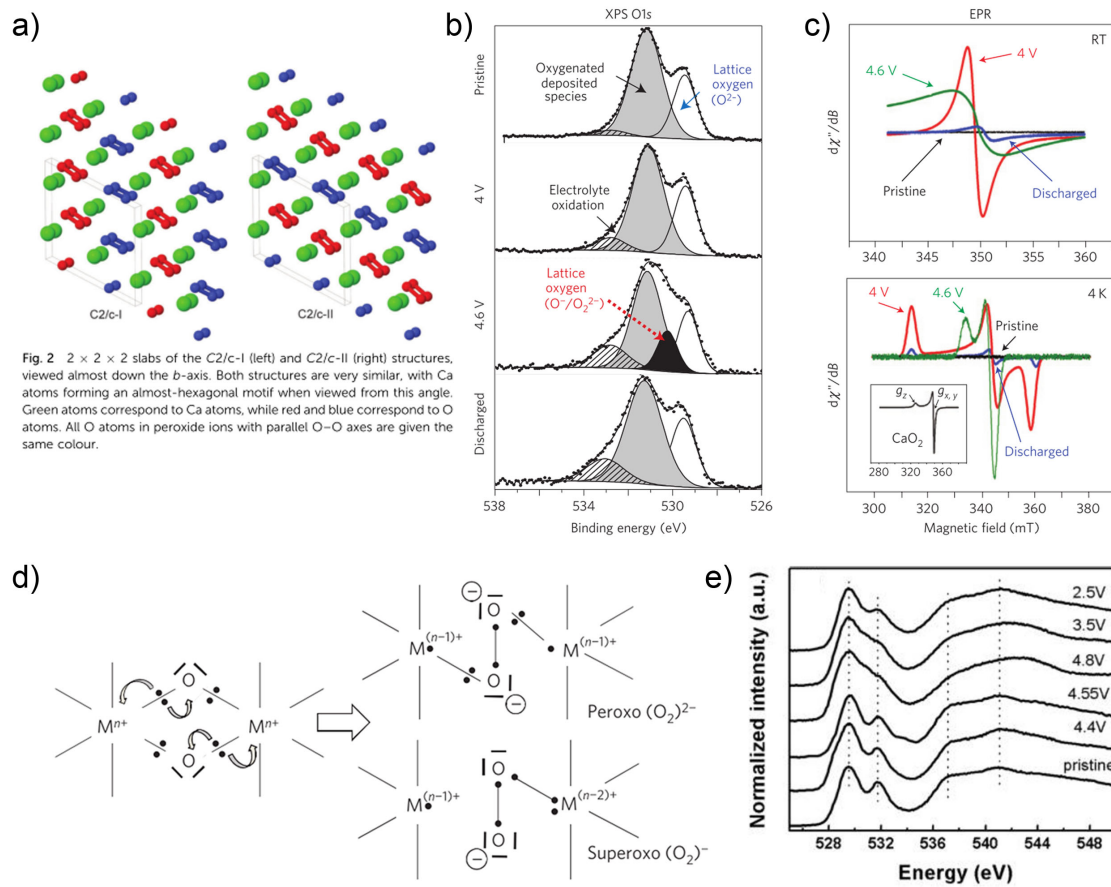


ABBILDUNG 4.4: Literaturnachweise für peroxoartige Anionen: a) die Struktur von CaO_2 mit dem O_2^{2-} -Anion [86], b) Nachweis eines peroxoartigen Anions mit XPS und c) EPR in geladenem $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_3$, d) Mechanismus zur Bildung eines peroxoartigen Anions nach Sathiya et al. [68] und Soft-XAS-Spektrum der O-K Kante an $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ in verschiedenen Ladezuständen [87].

den Strukturkomponenten in welchen Potentialfenstern aktiv sind. Zur Besprechung der in dieser Arbeit vorgestellten dQ/dV -Kurven sind die entsprechenden Redoxpaare, welche sich am besten eignen, um die elektrochemische Aktivität der einzelnen Komponenten zu identifizieren, in Tabelle 4.2 aufgelistet. Zusätzlich ist das ungefähre Potential der entsprechenden Redoxpeakmaxima mit angegeben (basierend auf der Auswertung der im Folgenden gezeigten dQ/dV -Kurven der in dieser Arbeit untersuchten Materialien). Für die Interpretation der im Folgenden gezeigten Daten werden zusätzlichen Einflüsse auf die Potentiallage der Redoxpeaks grob vernachlässigt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Reaktionen, die in einer elektrochemischen Zelle ablaufen, hochgradig komplex sind. Zusätzliche Verschiebungen der Peakintensitäten können durch die Formierung von Oberflächenschichten auf der Kathode (SEI - solid electrolyte interface) und Elektrolyt-degradation, sowie eine Zunahme des internen Widerstands verursacht werden [88, 89].

Redox-Paar	Oxidations- potential	Reduktions- potential	Zuordnung
$\text{Ox}_{LMO} - \text{Re}_{LMO}$	3,15 V	2,90 V	Manganspinellartige Struktur
$\text{Ox}_{Mn} - \text{Re}_{Mn}$	3,35 V	3,15 V	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ in LiMnO_2
$\text{Ox}_{Perox} - \text{Re}_{Perox}$	3,60 V	3,35 V	Peroxide (Li_2MnO_3)
$\text{Ox}_{NCM} - \text{Re}_{NCM}$	3,85 V	3,65 V	Übergangsmetalle NCM-Komponente
$\text{Ox}_{O2p} - \text{Re}_{O2p}$	4,50 V	4,40 V	Redoxaktives O 2p Band

TABELLE 4.2: Redox-Peak Zuordnung der dQ/dV-Kurven.

Das ist insbesondere bei hohen Zyklenzahlen und hohen Ladespannungen der Fall, also unter ähnlichen Bedingungen wie dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau.

4.1.4 Auswertung der experimentellen dQ/dV-Kurven

Die experimentellen dQ/dV-Kurven werden anhand der mit den Literaturdaten identifizierten Spannungsfenster, in denen die Einzelkomponenten aktiv sind, ausgewertet. Dafür wird die in Abbildung 4.3 eingeführte Farbkodierung in die experimentellen dQ/dV-Kurven übernommen und die Verschiebung der Redoxpeaks innerhalb der Spannungsfenster ausgewertet.

Auswertung der dQ/dV-Kurven von CP55-1

Die dQ/dV-Kurven der fünf Zyklen Testzelle von CP55-1 sind in Abbildung 4.5 a) gezeigt. Die Ladekurve des Formierzyklus ist deutlich kleiner skaliert, weil aufgrund des Spannungsplateaus bei 4,5 V der Ox_{O2p} -Peak extrem dominant ist. In der Ladekurve des ersten Zyklus ist der Ox_{NCM} -Peak im grün hinterlegten Spannungsfenster, wie für reines NCM während der Formierung, zu einem leicht höheren Potential verschoben. Der Ox_{O2p} -Peak im rot hinterlegten Spannungsfenster ist sehr intensiv, was eine stark ausgeprägte Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band nachweist. Die Entladekurve des Formierzyklus zeigt mit Re_{O2p} erste elektrochemische Aktivität mit der Injektion von Elektronen in das Sauerstoff 2p Band bei circa 4,35 V. Danach folgt die Reduktion von Nickel und Kobalt, wodurch der Re_{NCM} -Peak zustande kommt. Bemerkenswert ist, dass Re_{Perox} bei 3,4 V im orange hinterlegten Spannungsfenster im ersten Zyklus sehr intensiv ist, obwohl ein hoher irreversibler Kapazitätsverlust gemessen wurde und somit Sauerstoffverlust der dominante Prozess während des 4,5 V Spannungsplateau ist. Trotzdem scheint auch eine hohe reversible anionische Redoxaktivität im CP55-1-Aktivmaterial zu existieren. Für Re_{Mn} und Re_{LMO} wird kaum Intensität in der ersten Entladekurve detektiert, weshalb weder von einer ausgeprägten LiMnO_2 - noch einer Spinellformierung während des ersten Zyklus auszugehen ist. Auch im zweiten Ladevorgang wird keine

Intensität für Ox_{LMO} -Peak und kaum Intensität für Ox_{Mn} detektiert, wohl aber ein signifikanter Ox_{Perox} -Peak. Die Veränderung des Kurvenverlaufs in den ersten fünf Zyklen mit einer Intensitätsverschiebung hin zum lila hinterlegten Spannungsfenster zeigt, dass sich zuerst eine LiMnO_2 -Komponente bildet, wohingegen nur wenig Intensität dem Ox_{LMO} - Re_{LMO} -Redoxpaar der Spinellkomponente zugeordnet werden kann.

Das ändert sich jedoch deutlich, wenn man den Kurvenverlauf des 35. und 70. Zyklus in

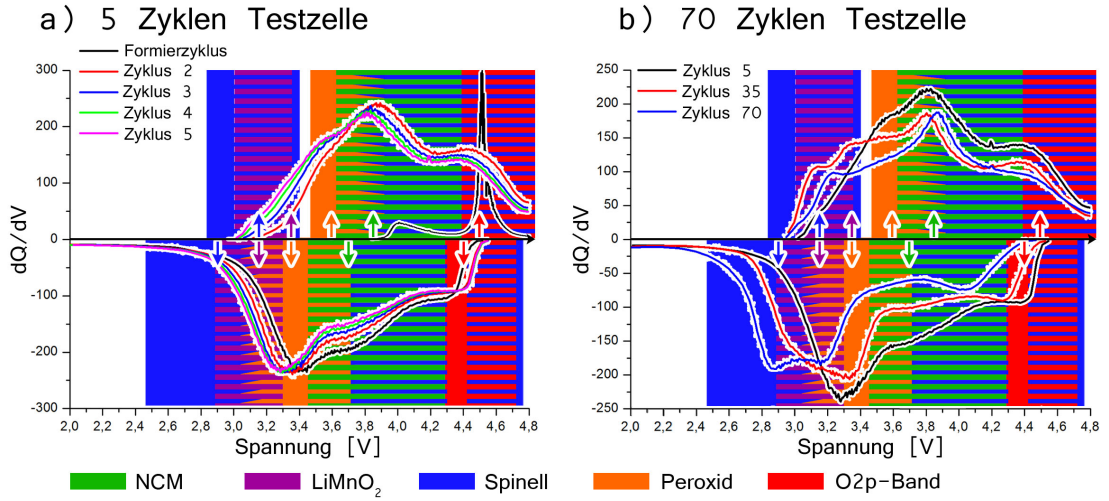


ABBILDUNG 4.5: dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP55-1. Die Potentialfenster der Einzelkomponenten nach den in Abbildung 4.3 gezeigten Referenzkurven sind farbig hinterlegt. Die Pfeile kennzeichnen die zur Identifizierung verwendeten Redoxpaare.

Abbildung 4.5 b) betrachtet. Mit zunehmender Zyklenzahl bildet sich der Re_{LMO} -Peak und der Kurvenverlauf verschiebt sich in Richtung der blau hinterlegten Potentialfenster. Der Vergleich der Ladekurve des fünften mit dem 35. Zyklus zeigt, dass die Intensität, welche dem Ox_{Perox} - Re_{Perox} -Redoxpaar abhanden gekommen ist, sich anscheinend im Ox_{LMO} - Re_{LMO} -Redoxpaar niederschlägt. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Umwandlung der Peroxidaktivität in eine Spinellaktivität stattzufinden. Trotzdem scheint noch Intensität des Ox_{Perox} - Re_{Perox} -Redoxpaares im 35. Zyklus vorhanden zu sein. Der Re_{NCM} -Peak ist in der Entladekurve des 35. Zyklus sehr schwach, weshalb es plausibler erscheint den größten Teil der Intensität um den Ox_{NCM} -Peak einer Spinellkomponente zuzuordnen. Nach 70 Zyklen kann kaum noch Intensität dem Re_{NCM} -Peak zugewiesen werden, was für eine vollständige Degradation der NCM-Komponente spricht. Interessanterweise ist für CP55-1 der Re_{Mn} auch nach 70 Zyklen noch sehr intensiv, was in dieser Ausprägung für keine andere Probe beobachtet wurde. Die LiMnO_2 -Komponente zyklisiert in CP55-1 demnach besonders stabil.

Auswertung der dQ/dV-Kurven von MS55

Die dQ/dV-Kurven der fünf und 70 Zyklen Testzelle von MS55 sind in Abbildung 4.6 a) und b) gezeigt. Die erste Ladekurve von MS55 ist mit der von CP55-1 vergleichbar. Der $\text{Re}_{\text{O}_{2p}}$ -Peak in der ersten Entladekurve erscheint bei 4,43 V und somit bei einem höheren Potential als für CP55-1. Die Elektronenaufnahme des Sauerstoff 2p Bandes findet dementsprechend bei einem leicht höheren Potential statt. Im Vergleich mit dem CP55-1 Material erscheint $\text{Re}_{\text{Perox}} = 3,3 \text{ V}$ bei einem niedrigeren Potential, weshalb ein Re_{Mn} -Intensitätsbeitrag angenommen wird. Diese Annahme bestätigt sich bei der Analyse der Ladekurve des zweiten Zyklus, welche schon signifikante Ox_{Mn} - und auch etwas Ox_{LMO} -Intensität nachweist. Auch der Kurvenverlauf der weiteren Zyklen zeigt eine wesentlich schnellere Formierung von elektrochemisch aktivem LiMnO_2 als in CP55-1 und CP55-2. Ebenso entsteht auch die spinellartige Komponente in MS55 deutlich schneller als für die anderen Proben mit identischer Zusammensetzung. Durch die Abschätzung der Kapazitätsbeiträge im vorigen Abschnitt 4.1.1 wurde für MS55 eine wesentliche höhere reversible anionische Redoxaktivität nachgewiesen als für CP55-1. Die erhöhte anionische Redoxaktivität scheint die LiMnO_2 - und Spinell-Formierung zu beschleunigen. Das wird insbesondere durch den Vergleich der ersten fünf dQ/dV-Kurven von MS55 mit CP55-2 deutlich.

Nach 35 Zyklen scheint in MS55 hauptsächlich Spinell und LiMnO_2 elektrochemisch

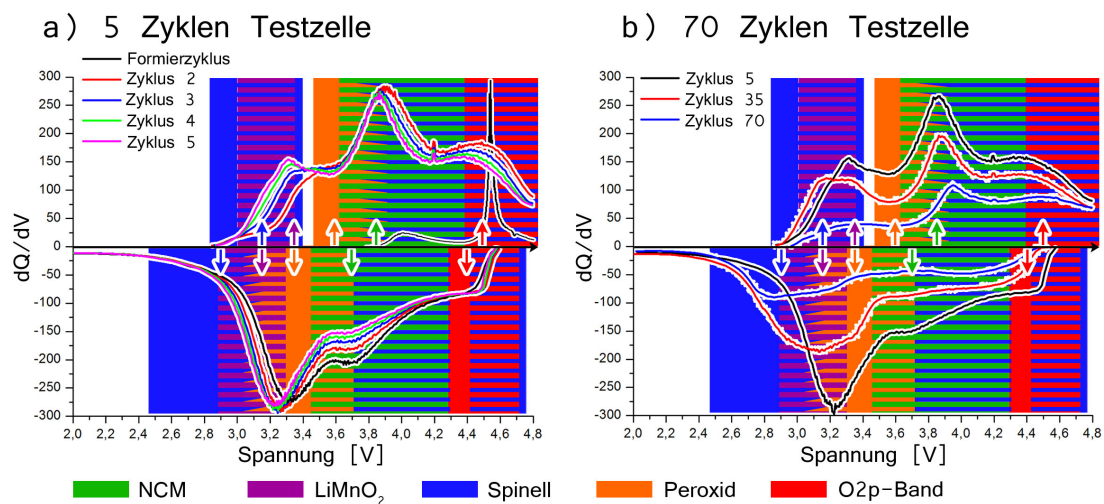


ABBILDUNG 4.6: dQ/dV-Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von MS55. Die Potentialfenster der Einzelkomponenten nach den in Abbildung 4.3 gezeigten Referenzkurven sind farbig hinterlegt. Die Pfeile kennzeichnen die zur Identifizierung verwendeten Redoxpaare.

aktiv zu sein, was an den intensiven $\text{Ox}_{\text{LMO}}\text{-Re}_{\text{LMO}}$ - und $\text{Ox}_{\text{Mn}}\text{-Re}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaaren erkennbar ist. Die Zuordnung von Intensität zu dem $\text{Ox}_{\text{Perox}}\text{-Re}_{\text{Perox}}$ -Redoxpaar ist nicht mehr eindeutig. Der Re_{NCM} -Peak ist sehr schwach und Richtung blau hinterlegtes Spannungsfenster verschoben, weshalb auch hier die Intensität bei Ox_{NCM} im

70. Zyklus eher Spinell zugeordnet werden sollte. Nach 70 Zyklen scheint demnach die NCM-Komponente, wie für CP55-1, nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilzunehmen und die Kapazität wird hauptsächlich von Spinell und LiMnO_2 gespeist.

Auswertung der dQ/dV -Kurven von CP55-2

Die dQ/dV -Kurven von CP55-2 für die ersten fünf Zyklen und des 35. und 70. Zyklus sind in Abbildung 4.7 a) und b) abgebildet. Auch hier ist die erste Ladekurve mit denen des CP55-1 und MS55 Aktivmaterials vergleichbar. Die Elektronenaufnahme in das Sauerstoff 2p Band von CP55-2 während der ersten Entladung beginnt identisch zu MS55 bei 4,43 V. Das Potentialniveau von $\text{Re}_{\text{Perox}} = 3,42 \text{ V}$ ist allerdings noch höher als für CP55-1, weshalb die Bildung von LiMnO_2 und Spinell im Formierzyklus für CP55-2 vollkommen ausgeschlossen wird. Das spiegelt sich auch in der Ladekurve des zweiten Zyklus wider, in der ausschließlich Intensität für den Ox_{Perox} -Peak detektiert wird. In den ersten fünf Zyklen steigt die Intensität für das $\text{Ox}_{\text{Mn}}\text{-Re}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaar (im Vergleich zu MS55) nur langsam an. Eine Spinellbeteiligung wird mangels Intensität für das $\text{Ox}_{\text{LMO}}\text{-Re}_{\text{LMO}}$ -Redoxpaar in den ersten fünf Zyklen ausgeschlossen. In CP55-2, für das in Abschnitt 4.1.1 eine geringere reversible anionische Redoxaktivität als für MS55 nachgewiesen wurde, entwickelt sich die LiMnO_2 - und Spinell-Komponente demnach relativ zu MS55 deutlich langsamer. Auch scheint die Ox_{Perox} -Intensität in den ersten fünf Zyklen weiter zuzunehmen, was im Gegensatz zu MS55, eine Zunahme der reversiblen anionischen Redoxaktivität auch nach dem Formierzyklus zeigt.

Nach 35 Zyklen wird ein intensives $\text{Ox}_{\text{Mn}}\text{-Re}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaar detektiert, was die elektro-

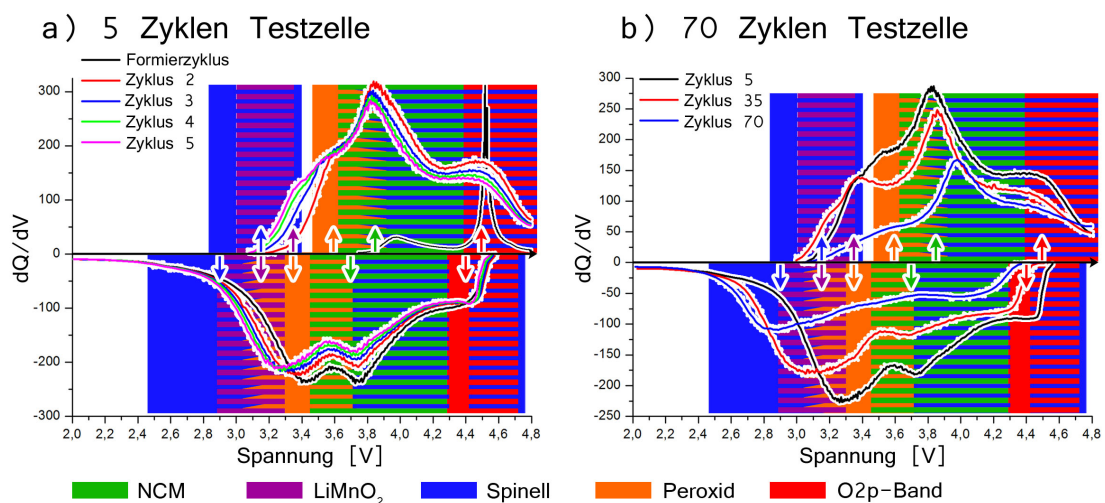


ABBILDUNG 4.7: dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP55-2. Die Potentialfenster der Einzelkomponenten nach den in Abbildung 4.3 gezeigten Referenzkurven sind farbig hinterlegt. Die Pfeile kennzeichnen die zur Identifizierung verwendeten Redoxpaare.

chemisch aktive LiMnO_2 -Komponente nachweist. Anhand der $\text{Ox}_{\text{LMO}}\text{-Re}_{\text{LMO}}$ -Intensität

ist erkennbar, dass auch Spinell nach 35 Zyklen in signifikanten Mengen vorhanden ist. Auch hier scheint das $\text{Ox}_{\text{LMO}}\text{-Re}_{\text{LMO}}$ -Redoxpaar auf Kosten des $\text{Ox}_{\text{Perox}}\text{-Re}_{\text{Perox}}$ -Redoxpaares zu entstehen. Die geringe Re_{NCM} -Intensität nach 35 beziehungsweise 70 Zyklen ist ähnlich zu beurteilen wie für CP55-2 und MS55. Nach 70 Zyklen scheint hauptsächlich die spinellartige Komponente und LiMnO_2 zur Kapazität beizutragen.

Auswertung der dQ/dV-Kurven von CP37

Die dQ/dV-Kurven der ersten fünf Zyklen, sowie des 35. und 70. Zyklus der CP37 Testzelle sind in Abbildung 4.8 dargestellt. In der Ladekurve des Formierzyklus ist der Ox_{NCM} -Peak wesentlich stärker und der $\text{Ox}_{\text{O}_2\text{p}}$ -Peak deutlich schwächer ausgeprägt als bei den anderen untersuchten Materialien, was mit dem geringeren Li_2MnO_3 -Anteil in dieser Zusammensetzung zusammenhängt. Der $\text{Re}_{\text{O}_2\text{p}}$ -Peak der ersten Entladekurve liegt mit 4,6 V bei einem deutlich höheren Potential als bei den übrigen Proben, vergleichbar mit dem von reinem NCM (siehe Abbildung 4.3 a). Die Lage des Sauerstoff 2p Band ist demnach für die 0,3 Li_2MnO_3 :0,7NCM-Zusammensetzung, relativ zu den Materialien mit einem größeren Li_2MnO_3 -Anteil, bei einem höheren Potential angesiedelt. Re_{Perox} in der ersten Entladung ist nur schwach ausgeprägt und als breite Schulter der Re_{NCM} -Intensität zu erkennen. Deshalb kann eine Ox_{Mn} -Beteiligung vermutet werden. In der Ladekurve des zweiten Zyklus existiert allerdings keine Intensität, die zweifelsfrei Ox_{Mn} zugeordnet werden kann. Die Entladekurve des ersten und die Ladekurve des zweiten Zyklus zeigen demnach keine eindeutige Beteiligung des $\text{Re}_{\text{Mn}}\text{-Ox}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaares. Ab der zweiten Entladung kommt es aber zu einer deutlichen Peakverschiebung in Richtung des $\text{Re}_{\text{Mn}}\text{-Ox}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaares.

Die Intensitätsverschiebungen im 35. und 70. Zyklus sind näherungsweise vergleichbar mit Literaturwerten von hoch zyklisiertem, reinem NCM [88, 90]. Die starke Verschiebung der Oxidationspeaks zu höheren Potentialen und der Reduktionspeaks zu niedrigeren Potentialen kann einerseits durch die erwähnten Ursachen, wie Elektrolytzersetzung und SEI-Bildung (und somit Kontaktwiderständen) verursacht werden, andererseits ist eine Spinellformierung auch für reine NCM-artige Zusammensetzungen bei hohen Ladespannungen bis 4,8 V nichts ungewöhnliches [91, 92]. Vermutlich spielen beide Ursachen eine Rolle.

Auswertung der dQ/dV-Kurven von CP73

Die dQ/dV-Kurven der fünf und 70 Zyklen Testzelle von CP73 sind in Abbildung 4.9 a) und b) gezeigt. Der $\text{Ox}_{\text{O}_2\text{p}}$ -Peak in der ersten Ladekurve liegt mit circa 4,6 V bei einem wesentlich höheren Potential als für die übrigen untersuchten Materialien. Das

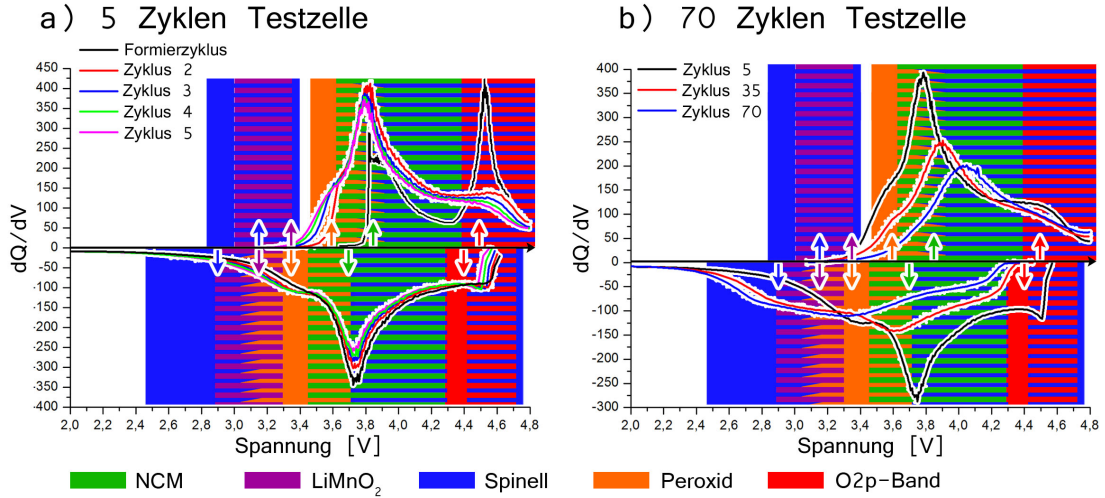


ABBILDUNG 4.8: dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP37. Die Potentialfenster der Einzelkomponenten nach den in Abbildung 4.3 gezeigten Referenzkurven sind farbig hinterlegt. Die Pfeile kennzeichnen die zur Identifizierung verwendeten Redoxpaare.

wird mit dem höheren Anteil an Li_2MnO_3 in dieser Probe verknüpft, da auch für reines Li_2MnO_3 der $\text{Ox}_{\text{O}_2\text{p}}$ -Peak bei circa 4,6 V liegt (siehe Abbildung 4.3 f). Die Elektroneninjektion in das Sauerstoff 2p Band während der ersten Entladung beginnt im Vergleich zu den übrigen Zusammensetzungen allerdings bei einem deutlich geringeren Potential von $\text{Re}_{\text{O}_2\text{p}} = 4,3 \text{ V}$ und unterscheidet sich somit insbesondere von CP37 merklich. Die Lage des Sauerstoff 2p Band ist demnach für die 0,7 Li_2MnO_3 :0,3NCM-Zusammensetzung, relativ zu den Materialien mit einem kleineren Li_2MnO_3 -Anteil, bei einem geringeren Potential angesiedelt. Der Re_{Perox} -Peak ist sehr breit um einen Potentialwert von 3,35 V verteilt. In der Ladekurve des zweiten Zyklus wird etwas Intensität für Ox_{Mn} detektiert. Der Ox_{Perox} tritt deutlich hervor. In den ersten fünf Zyklen kommt es dann zu einer in etwa gleich starken Intensitätszunahme der $\text{Ox}_{\text{LMO}}\text{-Re}_{\text{LMO}}$ - und $\text{Ox}_{\text{Mn}}\text{-Re}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaare. Auch nimmt mit zunehmender Aktivierung der Li_2MnO_3 -Komponente die Ox_{Perox} -Intensität in den ersten fünf Zyklen stetig zu. Die Entwicklung der dQ/dV -Kurven von CP73 ist vergleichbar mit denen in Abbildung 4.3 f) gezeigten dQ/dV -Kurven von reinem Li_2MnO_3 , wenn man die zusätzliche Intensität für die $\text{Ox}_{\text{Mn}}\text{-Re}_{\text{Mn}}$ - und $\text{Ox}_{\text{NCM}}\text{-Re}_{\text{NCM}}$ -Redoxpaare außer Acht lässt. Ähnlich zu reinem Li_2MnO_3 scheint die Peroxidaktivität von einer direkten Umwandlung in Spinell begleitet zu sein. Zumindest existiert schon im dritten Ladezyklus eine signifikante Ox_{LMO} -Intensität vergleichbar mit der des Ox_{Mn} .

Nach 35 Zyklen ist die meiste Kapazität auf elektrochemisch aktiven Spinell und LiMnO_2 zurückzuführen. Eine eindeutige Zuordnung von Intensität zu dem $\text{Ox}_{\text{Perox}}\text{-Re}_{\text{Perox}}$ -Redoxpaar ist nicht mehr möglich. Nach 70 Zyklen scheint dann hauptsächlich die spinellartige Komponente neben elektrochemisch aktivem LiMnO_2 vorzuliegen.

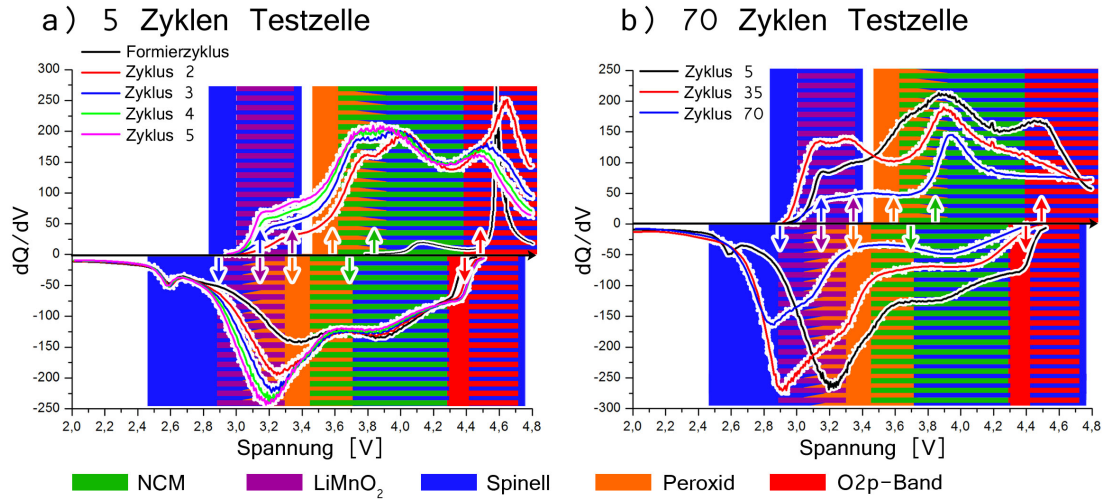


ABBILDUNG 4.9: dQ/dV -Kurven der 5 und 70 Zyklen Testzellen von CP73. Die Potentialfenster der Einzelkomponenten nach den in Abbildung 4.3 gezeigten Referenzkurven sind farbig hinterlegt. Die Pfeile kennzeichnen die zur Identifizierung verwendeten Redoxpaare.

Aufgrund der relativ starken Re_{Mn} -Peakintensität im 70. Zyklus scheint die $LiMnO_2$ -Komponente, ähnlich zu CP55-1, in CP73 stabiler zu zyklieren als in MS55, CP55-2 und CP37.

4.1.5 Zusammenfassung der elektrochemischen Charakterisierung

Die Auswertung der Kapazitätsbeiträge des Formierzyklus in Abschnitt 4.1.1 für die unterschiedlichen Li-reichen NCM Aktivmaterialien hat gezeigt, dass für alle untersuchten Proben ein irreversibler Kapazitätsverlust detektiert wurde, was als Nachweis für eine irreversible Abspaltung von neutralem Sauerstoff gewertet wird. Gleichzeitig konnte über die Abschätzung der Kapazitätsbeiträge für alle Aktivmaterialien, abgesehen von CP37, im Rahmen der gemachten Annahmen direkt eine reversible anionische Beteiligung am Redoxprozess nachgewiesen werden. Es konnte also gezeigt werden, dass immer beide Prozesse, irreversible Sauerstoffabspaltung und reversible anionische Redoxaktivität, stattfinden. Allerdings sind diese Prozesse, je nach untersuchtem Aktivmaterial, deutlich unterschiedlich ausgeprägt. Das ist insbesondere für die Proben mit identischer $0,5Li_2MnO_3:0,5NCM$ Zusammensetzung, bei denen eine ähnliche elektrochemische Charakteristik zu erwarten wäre, bemerkenswert.

Durch die Analyse der dQ/dV -Kurven im Abschnitt 4.1.4 wurden die elektrochemisch aktiven Komponenten eingehender untersucht. Nach dem ersten Zyklus kann kaum elektrochemisch aktives $LiMnO_2$ nachgewiesen werden, obwohl der irreversible Sauerstoffabbau hauptsächlich während der Formierung stattfindet [93]. Erst mit zunehmender Zyklenzahl bildet sich sukzessive elektrochemisch aktives $LiMnO_2$, welches dann im weiteren Verlauf zur Kapazität beiträgt. Die $LiMnO_2$ -Formierung ist demnach nicht, wie

es das Verdichtungsmodell von Tran et al. in Abbildung 2.8 impliziert [58], direkt an den Sauerstoffverlust im Formierzyklus gekoppelt. Bedenkt man, dass anhand der Auswertung der dQ/dV -Kurven nur eine sehr geringe $Mn^{4+/3+}$ -Redoxbeteiligung für die Entladung im ersten Zyklus nachgewiesen werden konnte, sollte der in Abschnitt 4.1.1 berechnete minimale Kapazitätsbetrag für redoxaktiven Sauerstoff (orangener Balken) nach oben und der maximale Kapazitätsbeitrag von $LiMnO_2$ (lila Balken) nach unten korrigiert werden. Das Vorhandensein des Re_{Perox} - Ox_{Perox} -Redoxpaars in den Entlade-/Ladekurve von CP37 (Formier- und zweiter Zyklus) zeigt, dass auch für diese Zusammensetzung zumindest ein gewisser Anteil der Kapazität redoxaktivem Sauerstoff zugeordnet werden muss. Aus den dQ/dV -Kurven geht hervor, dass alle Proben im Formierschritt während der Entladung einen Re_{Perox} -Peak und somit eine reversible anionische Redoxaktivität zeigen. Dabei scheint die elektrochemische Aktivität von Peroxiden mit zunehmender Zyklenzahl zurückzugehen, was Aufgrund der gleichzeitigen Zunahme der Ox_{LMO} -Intensität mit der Entstehung von elektrochemisch aktivem Spinell verbunden zu sein scheint.

Anhand der dQ/dV -Kurven wird besonders deutlich, dass sich die drei Proben CP55-1, MS55 und CP55-2 mit identischer $0,5Li_2MnO_3:0,5NCM$ elektrochemisch unterschiedlich verhalten. Insbesondere die $LiMnO_2$ - und Spinell-Formierung läuft in unterschiedlich starker Ausprägung und Geschwindigkeit ab. Dabei zeigt der Vergleich der dQ/dV -Kurven von MS55 und CP55-2 einen deutlichen Zusammenhang von $LiMnO_2$ - und Spinell-Formierung mit der reversiblen anionischen Redoxaktivität. Es gilt, je stärker der Sauerstoff reversibel an der Ladungskompensation teilnimmt, desto ausgeprägter ist die $LiMnO_2$ - und Spinell-Formierung. Bemerkenswert ist auch die deutlich unterschiedliche Lage des $Re_{O_{2p}}$ Potentials von CP37 und CP73, was auf einen Zusammenhang der Zusammensetzung mit der elektronischen Bandstruktur hinweist. Da für alle Testzellen eine identische Architektur verwendet wurde, ist die Ursache für das unterschiedliche Verhalten in der Synthesemethode beziehungsweise in den Unterschieden der Nanokompositstruktur zu suchen, welche in den folgenden zwei Abschnitten für den pristinen und die zyklerten Zustände ausführlich untersucht wird.

4.2 Strukturanalyse der pristinen Materialien

In diesem Abschnitt wird der Nanokompositaufbau der pristinen Li-reichen NCM Nanokomposite CP55-1, MS55, CP55-2, CP37 und CP73 beschrieben. Zur Analyse der Nanostruktur werden die TEM-Methoden SAED, HF, DF und HRTEM verwendet. Die Synchrotron-Pulverbeugung, welche im Gegensatz zu den TEM-Methoden statistisch belastbare Information über die Struktur hergeben, werden über Rietveldverfeinerungen und DIFFaX-Simulationen ausgewertet.

4.2.1 TEM-Simulationen zur Interpretation der TEM-Nanostruktur-analyse

Die zur Interpretation der TEM-Ergebnisse notwendigen Simulationen sind zum besseren Verständnis der anschließenden Auswertungen am Anfang dieses Kapitels aufgeführt. Dabei basieren die zur Simulation verwendeten Strukturmodelle auf den Ergebnissen der im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigten TEM-Analysen und den aus der Literatur bekannten Modellen. Die angefertigten Simulationen beschränken sich ausschließlich auf die in dieser Arbeit untersuchte $[1\bar{1}0]_h$ - und $[100]_h$ -Zonenachse.

JEMS: SAED-Simulationen

$[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse - Wie in den Grundlagen in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, sind Li-reiche Nanokomposite aus Strukturelementen von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ zusammengesetzt, die in ein gemeinsames über den Partikel kohärentes ccp-O-Gitter eingebettet sind. Dabei bestehen zwischen den beiden Phasen strikte Orientierungsbeziehungen. Abbildung 4.10 zeigt simulierte Elektronendiffraktogramme der Kristallorientierungen, welche parallel in einem ccp-O-Gitter vorliegen können, wenn die $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse der $R\bar{3}m$ -Symmetrie einjustiert ist. Die LiMn_6 -Honigwabenstruktur auf der Übergangsmetalllage von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ führt dabei zu Überstrukturreflexen auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen der $[1\bar{1}0]_h$ -Hauptreflexe. In Abbildung 4.10 a-c) sind die SAED-Diffraktogramme von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ in den drei quasi-äquivalenten Kristallorientierungen dargestellt und in d) die (Haupt-) Reflexe von NCM in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung. Abbildung 4.10 e) zeigt die Reflexe von LiMn_2O_4 -Spinell in $[1\bar{2}1]_c$ -Orientierung, der ebenfalls ein ccp-O-Gitter aufweist und somit als weitere Komponente kohärent in den Nanokomposit implementiert werden kann. Der Spinell erzeugt Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ -Positionen der $R\bar{3}m$ -Hauptreflexe. Die Simulationen können zur Indizierung der experimentellen Elektronendiffraktogramme verwendet werden. Weil alle Strukturelemente in einem einzigen Partikel vorkommen können, formt sich das für Li-reiche Nanokomposite charakteristische Diffraktogramm in Abbildung 4.10 f), dass einer Überlagerung aller Reflexintensitäten entspricht. Die Kombination aller Elektronendiffraktogramme wurde mit einem Bildbearbeitungsprogramm erzeugt und stellt keine Simulation eines Multiphasenmodells dar.

$[\bar{1}00]_h$ -Zonenachse - In Abschnitt 4.2.2 wird gezeigt, dass die Schichtstrukturen auch Zwillingsorientierungen auf Basis eines kohärenten ccp-O-Gitters ausbilden können. Dabei sind die Zwillingsorientierungen in dieser Arbeit folgendermaßen definiert: ausgehend von der nicht-isomorphen $\text{Fm}\bar{3}m$ -Obergruppe (NaCl-Struktur) ergeben sich vier verschiedene Freiheitsgrade, entsprechend der Raumdiagonalen in einem Würfel, um

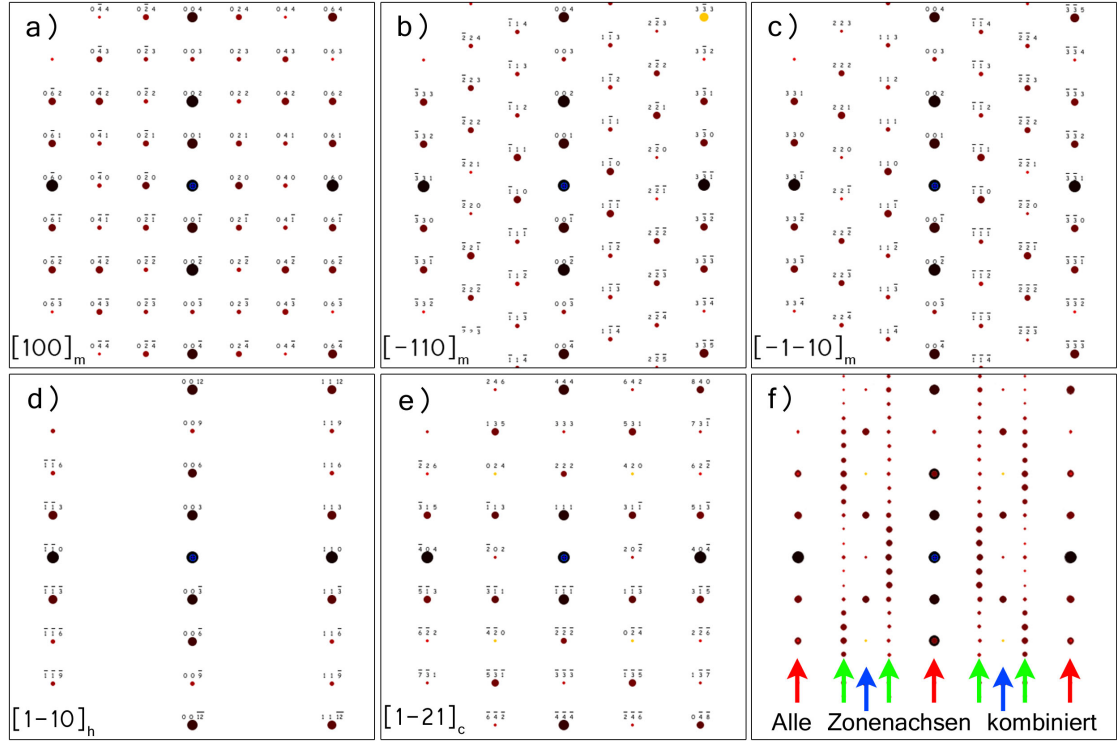


ABBILDUNG 4.10: SAED-Simulation von a-c) $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ in den drei quasi-äquivalenten Kristallorientierungen $[100]_m$, $[\bar{1}10]_m$ und $[\bar{1}\bar{1}0]_m$, d) NCM in $[\bar{1}\bar{1}0]_h$ - und e) Spinell in $[1\bar{2}1]_c$ -Orientierung und f) der Kombination aller Reflexintensitäten mit den Hauptreflexen (rot), den $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Überstrukturreflexen auf den $n/3$ - (grün) und den Spinellreflexen auf den $n/2$ -Positionen (blau).

eine rhomboedrische c_h -Achse der $R\bar{3}m$ -Raumgruppe auszubilden. Ein Zwilling ist in dieser Arbeit als Domäne in einem Kristallit definiert, in dem die c_h -Achse entlang einer alternativen Raumdiagonale des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters relativ zur c_h -Achse der Hauptorientierung ausgerichtet ist. Da insgesamt vier Raumdiagonalen existieren, ergeben sich für eine $R\bar{3}m$ -Hauptorientierung drei mögliche Zwillingsorientierungen mit alternativer c_h -Achsenausrichtung. Die zwei für die Auswertung wichtigsten SAED-Diffraktogramme der $R\bar{3}m$ -Symmetrie in $[100]_h$ -Haupt- und der $[\bar{1}00]_h$ -Zwillingsorientierung, sowie das SAED-Diffraktogramm der Spinellstruktur in $[1\bar{1}0]_c$ -Orientierung, sind in Abbildung 4.11 a-c) dargestellt. Die Kombination aller Reflexintensitäten ist in d) gezeigt. Die SAED-Diffraktogramme der übrigen beiden $R\bar{3}m$ -Zwillingsorientierungen sind nicht mit aufgeführt, da sie aufgrund von Reflexüberlappung keine weiteren individuellen Reflexe erzeugen. Die vollständige Darstellung aller Zwillingsorientierungen und der zugehörigen SAED-Diffraktogramme ist im Anhang A dargestellt. Die LiMn_6 -Honigwabenstruktur von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ ist in dieser Orientierung nicht sichtbar und das SAED-Muster ist mit $[100]_h$ -Symmetrie identisch.

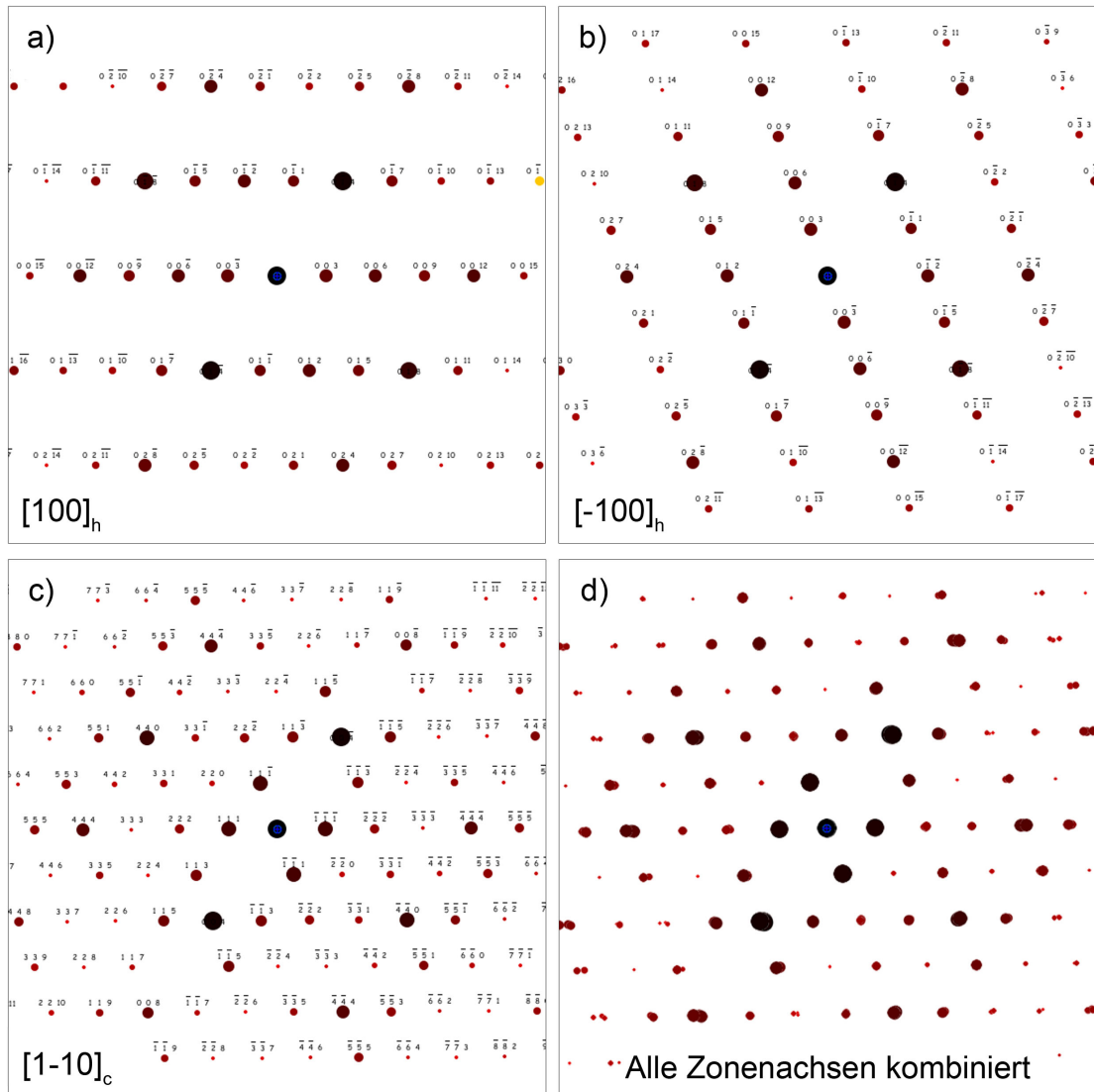


ABBILDUNG 4.11: SAED-Simulation von a) der $[100]_h$ -Hauptorientierung mit b) der bedeutendsten $[\bar{1}00]_h$ -Zwillingsorientierung und c) der $[1\bar{1}0]_c$ -Spinellorientierung, wie sie in einem gemeinsamen ccp-O-Gitter vorliegen können. d) zeigt die Kombination aller Reflexintensitäten.

QSTEM: HRTEM-Simulationen

Zur Simulation der HRTEM-Muster wurde das Programm QSTEM von Christoph Koch verwendet [94]. Alle in diesem Abschnitt gezeigten simulierten HRTEM-Muster wurden mit identischer Parameterwahl mit der Multislice-Methode erzeugt. Für alle Simulationen wurden Strukturmodelle mit einer konstanten Dicke von 20 nm verwendet, welche in 20 Slices mit jeweils 20 Sublices unterteilt wurden. Die Subslice-Dicke betrug demnach $0,5 \text{ \AA}$, was dem Bohrschen Atomradius entspricht. Es wurde darauf geachtet, dass nie mehr als eine Atomebene in einem Subslice vorlag wodurch näherungsweise ein schwaches Phasenobjekt erzeugt wurde (siehe Abschnitt 2.3). Zur Simulation wurden die in

Tabelle 4.3 aufgelisteten Parameter verwendet. Der Konvergenzwinkel wurde experimentell ermittelt und betrug bei der gewählten Aufweitung des Strahls 1,3 mrad bis 1,8 mrad. Die übrigen Parameter wurden der Bedienungsanleitung des TEMs entnommen. Wegen der hohen Kohärenz der Feldemissionskathode wurde mit quasi-kohärenten Bedingungen simuliert. Die Strukturmodelle wurden mit dem QSTEM-Model-Builder (QMB)

Hochspannung	Defokus	C_s	C_c	Konvergenzwinkel	Energy-Spread	Focal-Spread
200 kV	-62 nm	1,0 nm	1,4 nm	1,6 mrad	0,8 eV	5 nm

TABELLE 4.3: Die zur QSTEM-Simulation verwendeten Parameter.

erstellt. Damit die projizierten Atompositionen der Li_2MnO_3 -, NCM- und Spinell-Phase (LiMn_2O_4) beim Zusammenfügen zu einem Multiphasenmodell deckungsgleich sind, wurde die Metrik aller beteiligten Phasen an die rhomboedrische Metrik angeglichen.

Für die HRTEM-Simulation von NCM als Mischkristall, gezeigt in Abbildung 4.12 a),

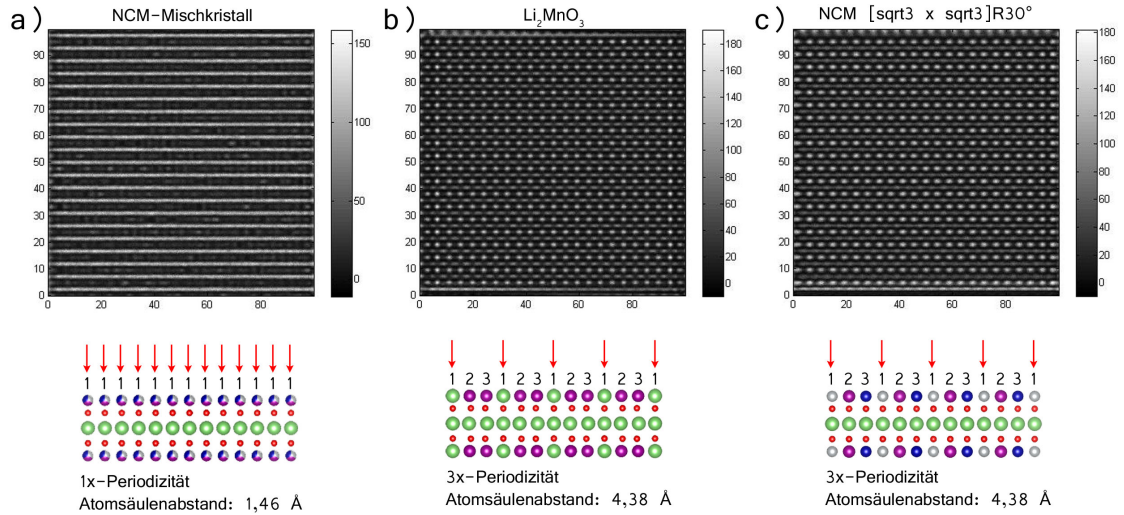


ABBILDUNG 4.12: HRTEM-Simulation defektfreier Modelle von a) 1x-Periodizität von NCM-Mischkristall in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung, b) 3x-Periodizität von Li_2MnO_3 in $[100]_m$ -Orientierung und NCM mit $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur in einer Orientierung vergleichbar mit $[100]_m$.

sind die Ni^{2+} -, Co^{3+} - und Mn^{4+} -Kationen auf der Übergangsmetalllage statistisch verteilt, wodurch eine Kette mit Abständen zwischen den Atomsäulen von 1,46 Å entlang der Schichten erzeugt wird. Der Abstand liegt unter der Auflösungsgrenze des verwendeten TEMs (2,3 Å), weshalb ein Linienkontrast parallel zur Schichtrichtung erscheint (1x-Periodizität in a_h - b_h -Richtung). Abbildung 4.12 b) zeigt den HRTEM-Kontrast von Li_2MnO_3 in $[100]_m$ -Orientierung. Entlang der Übergangsmetalllage ergibt sich aufgrund der LiMn_6 -Honigwabenstruktur von Li_2MnO_3 in dieser Blickrichtung eine 3x-Periodizität, das bedeutet entlang der Schichtrichtung liegt auf der Übergangsmetalllage eine Kette von Atomsäulen mit der Abfolge $(-\text{Li}-\text{Mn}-\text{Mn})_n$ vor. Diese 3x-Periodizität resultiert in einem Punktkontrast mit einem Punktabstand von 4,38 Å. Yabuuchi et al.

konnten für NCM eine $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur auf der Übergangsmetalllage nachweisen [25], allerdings nur unter angepassten Synthesebedingungen (Tempern für 10 h bei 1000°C). Auch in dieser Anordnung ergibt sich eine 3x-Periodizität entlang der Übergangsmetallschicht mit einer Atomsäulenabfolge von $(-\text{Ni-Co-Mn-})_n$. Dadurch wird ein zur Li_2MnO_3 -Struktur nahezu identischer Kontrast im HRTEM erzeugt, wie das simulierte HRTEM-Muster Abbildung 4.12 c) deutlich macht. Das Muster von NCM mit Überstruktur unterscheidet sich deutlich von NCM als Mischkristall, kann aber von Li_2MnO_3 in den experimentellen HRTEM-Mustern nicht ohne Weiteres unterschieden werden.

Weil Li-reiche Nanokomposite hochkomplexe Domänenstrukturen mit Kationenanord-

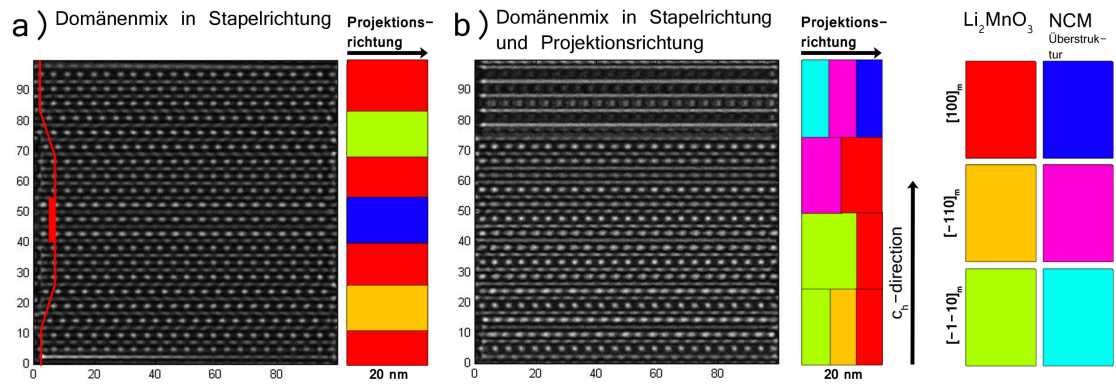


ABBILDUNG 4.13: HRTEM-Simulation von Multiphasenmodellen mit Domänengrenzen: a) Domänengrenzen ausschließlich in Stapelrichtung. b) Zusätzliche Domänengrenzen in Projektionsrichtung. Die jeweiligen Komponenten und Orientierungen in Stapel- und Projektionsrichtung sind der Farbkodierung zu entnehmen.

nungen charakteristisch für NCM und Li_2MnO_3 in verschiedenen Orientierungen ausbilden, wurden mit dem QMB Multiphasenmodelle erstellt, welche mehr als nur eine Komponente und Orientierung beinhalten. Abbildung 4.13 zeigt simulierte HRTEM-Muster dieser Multiphasenmodelle. In a) ist das HRTEM-Muster eines Modells gezeigt, in dem lediglich in der c_h -Stapelrichtung die drei quasi-äquivalenten $C2/m$ -Orientierungen und eine Domäne NCM mit Überstruktur aneinandergereiht wurden. Die Stapelfolge ist dem Farbkode in der Grafik zu entnehmen. Der Übergang zwischen den Domänen führt zu keinen größeren Unregelmäßigkeiten, lediglich das Punktmuster variiert entsprechend der veränderten Stapelfolge. In b) ist das HRTEM-Muster eines Multiphasenmodells gezeigt, in dem verschiedene Domänen in Projektionsrichtung und Stapelrichtung aneinander gereiht wurden. Gut zu erkennen ist, dass das Schichtsystem weiterhin sehr definiert erscheint, in c_h -Richtung der Kontrast jedoch stark variieren kann. Insbesondere kann durch das Auftreten verschiedener Domänen in Projektionsrichtung auch ein Linienkontrast erzeugt werden, der dem von NCM als Mischkristall ähnelt.

Wie im weiteren Verlauf der Arbeit in Abschnitt 4.2.2 gezeigt wird, können nicht nur

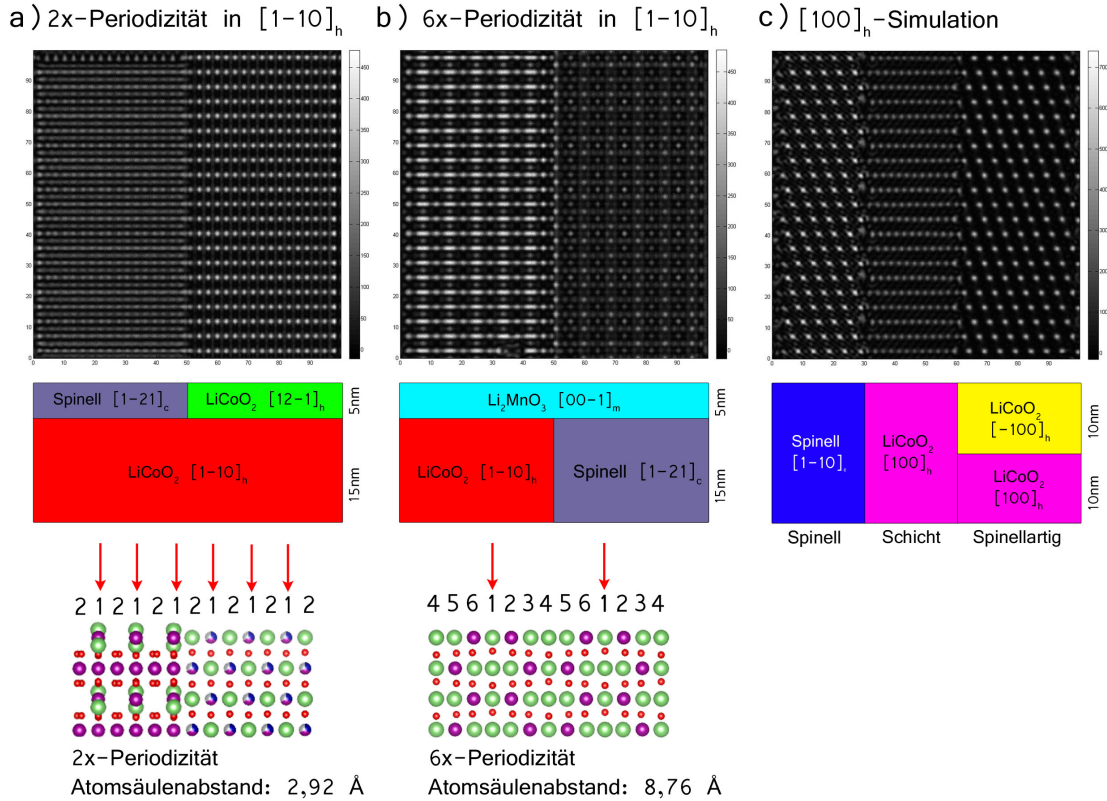


ABBILDUNG 4.14: Simulation von HRTEM Mustern mit a) 2x-Periodizität entlang der Schichten und b) 6x-Periodizität entlang der Schichten durch Überlapp von unterschiedlichen Phasen und Orientierungen in Projektionsrichtung mit $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung als Basis. c) mit $[100]_h$ Orientierung als Basis. Die Volumenanteile in Projektionsrichtung sind der Farbkodierung zu entnehmen.

Li₂MnO₃- und NCM-Strukturelemente mit gleicher Stapelrichtung im ccp-O-Gitter implementiert werden, sondern auch Zwillingsorientierungen, deren c_h -Achse entlang einer alternativen Raumdiagonale des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgerüsts ausgerichtet sind. Dabei entstehen HRTEM-Kontrastbeiträge, die denen einer Spinellkomponente stark ähneln. In Abbildung 4.14 sind simulierte HRTEM-Muster von Multiphasenmodellen mit Zwillings- und Spinellanteilen gezeigt. Der Aufbau der mit dem QMB erstellten Multiphasenmodelle ist der Farbkodierung in der Grafik zu entnehmen. Abbildung 4.14 a) zeigt 2x-Periodizitäten, wie sie entweder durch Spinell oder durch Zwillingsanteile erzeugt werden können. Das in Abbildung 4.14 b) gezeigte HRTEM-Muster enthält eine 6x-Periodizität, wie sie ausschließlich durch eine Honigwabenüberstruktur auf der Übergangsmetallage in $[00\bar{1}]_m$ -Zwillingsorientierung erzeugt wird. Abbildung 4.14 c) zeigt die Simulation von einer $R\bar{3}m$ -Struktur in $[100]_h$ -Orientierung mit der entsprechenden Spinellorientierung und einer Überlagerung mit der $[\bar{1}00]_h$ -Zwillingsorientierung. Der Bereich mit reinem $R\bar{3}m$ -Beitrag zeigt ein wohldefiniertes Schichtsystem. Der HRTEM-Kontrast von Spinell ist dem Kontrast, wie er durch Überlagerung der Haupt- und Zwillingsorientierung von NCM entsteht, sehr ähnlich. In experimentellen HRTEM-Bildern kann deshalb die Ursache für diesen HRTEM-Kontrast nicht zweifelsfrei identifiziert

werden. Aus diesem Grund wird das in Abbildung 4.14 c) gezeigte HRTEM-Muster im Folgenden als „**spinellartiger Kontrast**“ bezeichnet, auch wenn er ebenso durch eine überlagerte Zwillingorientierung in der Schichtstruktur erzeugt werden kann. Zwar zeigt die Simulation zur 2x-Periodizität in Abbildung 4.14 a) qualitative Unterschiede zwischen Spinellkontrast und dem HRTEM-Kontrast der Zwillingüberlappung, trotzdem bleibt auch hier die Interpretation schwierig. Das experimentelle HRTEM-Muster ist immer von realen Faktoren wie Probendicke, Volumenanteilen in Projektionsrichtung und Defokus abhängig, wodurch die Übergänge zwischen den Kontrastbeiträgen fließend sind. Aus diesem Grund bedeutet das Auftreten einer **2x-Periodizität immer Spinell- und/oder Zwillingbeiträge**. Lediglich das Auffinden einer **6x-Periodizität weist eindeutig einen (überlagerten) Zwilling nach**.

Simulationen zur Dunkelfeldanalyse

In dieser Arbeit wird die Dunkelfeldanalyse dazu verwendet, die Li_2MnO_3 -Komponente isoliert von der NCM-Komponente abzubilden. Dazu werden die für Li_2MnO_3 charakteristischen Überstruktureffekte auf den $\sqrt{3}/3$ -Positionen mit der Kontrastblende ausgewählt. Wie Yabuuchi et al. gezeigt haben, hat auch NCM die Tendenz eine $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur auf der Übergangsmetalllage auszubilden [25]. Das bedeutet, auf den $\sqrt{3}/3$ -Positionen können sich auch Reflexe der NCM-Komponente befinden, weshalb die beiden Strukturelemente mit der Methode Dunkelfeld theoretisch nicht isoliert dargestellt werden können. Abbildung 4.15 zeigt mit DIFFAX simulierte SAED-Diffraktogramme von Li_2MnO_3 in $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Orientierung und von NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur in vergleichbarer Orientierung. Dabei sind die Überstruktureffekte auf den $\sqrt{3}/3$ -Positionen für Li_2MnO_3 deutlich intensiver als für NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur. Das bedeutet, dass die Li_2MnO_3 -Komponente im Vergleich zur NCM-Komponente in den Dunkelfeldaufnahmen deutlich stärker angeregt ist, weshalb praktisch eine Trennung der beiden Komponenten mit der Methode möglich ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die entsprechenden Dunkelfeldaufnahmen der pristinen Materialien so interpretiert, dass die angeregten Bereiche, soweit nicht anders kenntlich gemacht, ausschließlich der Li_2MnO_3 -Komponente zugeordnet werden. Für die zyklisierten Materialien gilt diese Unterscheidung allerdings nicht mehr scharf, weil mit zunehmender elektrochemischer Aktivierung die Li_2MnO_3 -Struktur schwächer wird beziehungsweise degradiert. Da im Dunkelfeld der Kontrast immer so angepasst wird, dass es helle und dunkle Bereiche gibt, muss dann die Anregung einer anderen Komponente als Referenz genommen werden.

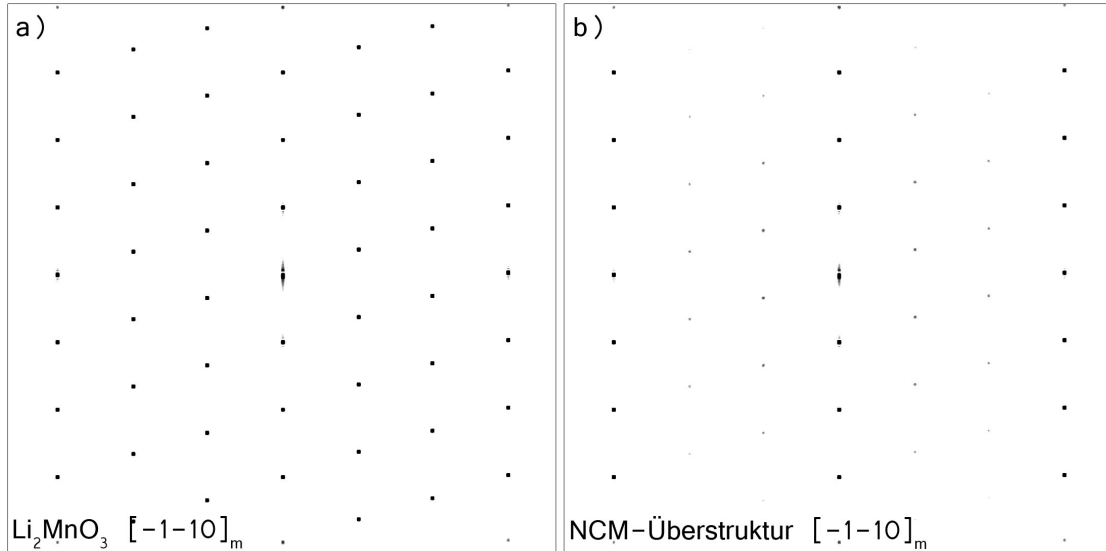


ABBILDUNG 4.15: DIFFaX-Simulation der $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Zonenachse für a) Li_2MnO_3 und b) NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur. Die Intensitätsunterschied der Überstrukturreflexe sind deutlich zu erkennen.

4.2.2 Experimentelle Ergebnisse der TEM-Analyse

Es wird die TEM-Nanostrukturanalyse der verschiedenen Proben vorgestellt. Dabei steht der strukturelle Aufbau der pristinen Nanokomposite im Fokus der Untersuchungen. Die gezeigten Daten geben Auskunft über Form, Größe und Verteilung der $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - und der NCM-Domänen im Nanokompositpartikel. Analysiert wurden die Partikel mit den Methoden SAED, HRTEM sowie Hellfeld und Dunkelfeld (HF/DF) in der $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung. Oft wurden in den pristinen Materialien, wie schon im Simulationsteil erwähnt, Zwillingdomänen mit einer c_h -Achsenausrichtung entlang einer alternativen Raumdiagonale des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters relativ zur c_h -Achse der Hauptorientierung beobachtet. Aus diesem Grund wird im Anschluss eine TEM-Zwillingsscharakterisierung anhand eines MS55-Partikels in der $[100]_h$ - und $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse durchgeführt.

TEM-Analyse von CP55-1

In Abbildung 4.16 a) ist ein repräsentatives Übersichtsbild von CP55-1-Partikeln gezeigt. Zur groben Bestimmung der Partikelgröße wurde der Mittelwert aus 35 Partikeln gebildet. Hierfür wurde um Partikel beliebiger Orientierung ein Kreis gezogen und der Durchmesser als Größe verwendet. Die mittlere Größe wurde mit 350 nm bestimmt, wobei Partikelgrößen von 198 nm bis 717 nm gemessen wurden.

Das SAED-Diffraktogramm der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse und die entsprechende HF-Aufnahme eines CP55-1-Partikels ist in Abbildung 4.16 b) und c) gezeigt. Die $R\bar{3}m$ -Hauptreflexe des

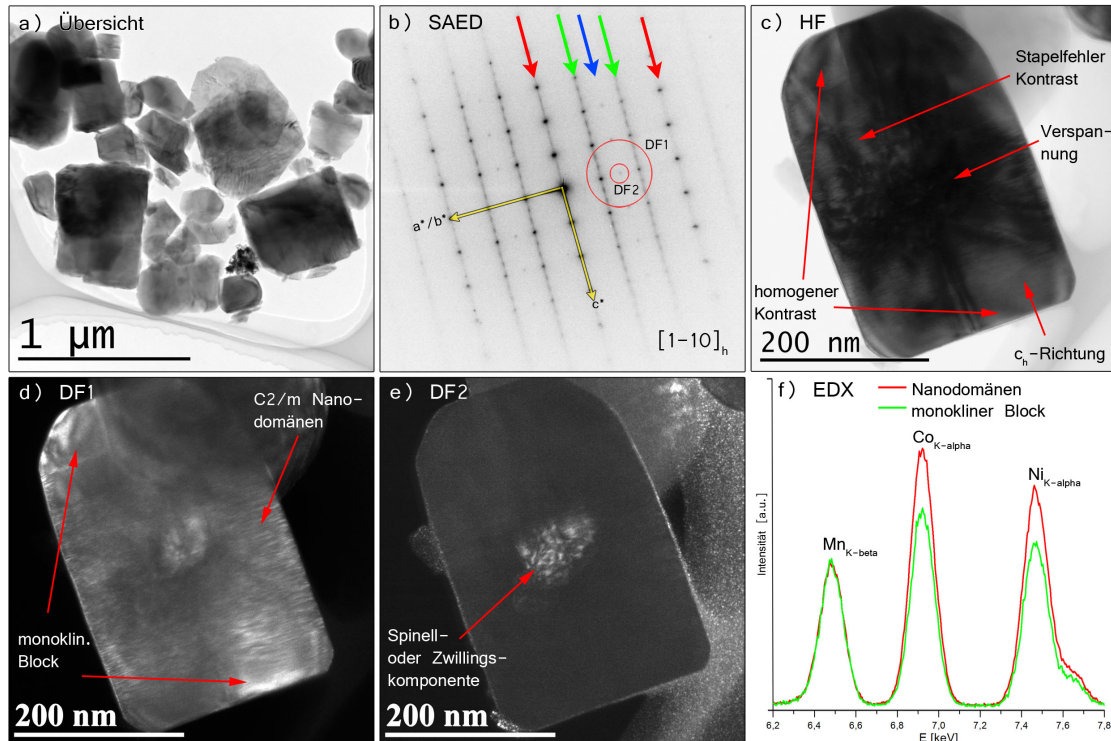


ABBILDUNG 4.16: a) Übersichtsbild von CP55-1-Partikeln, b) SAED-Muster eines CP55-1-Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung, c) HF-Aufnahme des Partikels, d) DF1-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente, e) DF2-Aufnahme mit angeregter spinellartiger Komponente oder Zwillingsorientierung, f) EDX-Spektren aus dem Nanokomposit- und aus dem defektfreien monoklinen Block.

Diffraktogramms sind mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Die C2/m-Überstrukturreflexe befinden sich auf $n/3$ -Positionen der Hauptreflexe (grüne Pfeile) in a_h^*/b_h^* -Richtung (* kennzeichnet Richtungen im reziproken Raum). Der Ursprung der Reflexe auf den $n/2$ -Positionen (blauer Pfeil) kann einerseits über spinellartige Domänen und andererseits über Domänen mit einer Zwillingsorientierung der Schichtstrukturen erzeugt werden, wie in Abschnitt 4.2.2 ausführlich dargestellt ist. Die Indizierung der Reflexe ist den in Abbildung 4.10 gezeigten simulierten SAED-Diffraktogrammen zu entnehmen. Die Intensität auf den $n/3$ -Positionen lässt sich in diskrete Reflexe und in c_h^* -Richtung stark verbreiterte Reflexe unterteilen. Die diskreten Reflexe können mit den drei quasi-äquivalenten $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -, $[\bar{1}10]_m$ - und $[100]_m$ -Zonenachsen der C2/m-Struktur indiziert werden, wie sie in Abbildung 4.10 a-c) gezeigt sind. Die Reflexverbreiterung wird durch die stark gestörte Translationssymmetrie der C2/m-Ordnung in Stapelrichtung erzeugt. Die HF-Aufnahme zeigt Bereiche mit homogenem Kontrast typisch für hohe kristalline Ordnung und Bereiche mit Kontrast typisch für Stapelfehler. Der Stapelfehlerkontrast wird durch eine Unterbrechung der Translationssymmetrie in c_h -Richtung erzeugt. Es sind verschiedene Ursachen möglich:

- Stapelfehler in der C2/m-Stapelfolge

- Eingeschobene Übergangsmetalllagen mit $R\bar{3}m$ -Charakter in C2/m-Stapelfolge
- Eingeschobene Übergangsmetalllagen mit C2/m-Charakter in $R\bar{3}m$ -Stapelfolge

Wird die NCM $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur mit bedacht, so kann die Liste um diesen Strukturbeitrag erweitert werden. Zusätzlich zeigt die HF-Aufnahme in der Mitte des Partikels Kontrast, welcher typisch für Gitterverspannungen ist. Um die Li_2MnO_3 -Komponente isoliert darzustellen, wurden für die DF1-Aufnahme mit Hilfe der Kontrastblende Reflexe auf den $1/3$ - und $2/3$ -Position, so wie im SAED gekennzeichnet, ausgewählt. Es wurde darauf geachtet, dass mit der Blende Reflexpositionen aller quasi-äquivalenten C2/m-Orientierungen ausgewählt wurden, so dass nicht nur eine der drei Orientierungen selektiv angeregt wird. Die Bereiche, welche im HF den homogenen Kontrast zeigen sind in DF1 angeregt, was zeigt, dass hier eine (nahezu) defektfreie C2/m-Stapelfolge vorliegt (in Abbildung 4.16 d) mit „monokliner Block“ gekennzeichnet). Zusätzlich sind Bereiche angeregt, in denen ein hell/dunkel-Kontrast vorliegt. Dabei ist die helle Anregung länglich und parallel der a_h/b_h -Schichttrichtung ausgerichtet. Diese Bereiche sind dort verortet, wo im HF Stapelfehlerkontrast detektiert wird. Hier sind Domänen mit Li_2MnO_3 -Kationenanzordnung (hell) und Domänen mit NCM-Kationenanzordnung (dunkel) fein verteilt als Nanokomposit in das kohärente ccp-O-Gitter eingebettet. Die im DF angeregten Li_2MnO_3 -Domänen im Nanokompositbereich haben eine sehr geringe Ausdehnung in c_h -Richtung, welche den Abmessungen nach zwischen 0,5 nm bis 2,5 nm (1-5 Übergangsmetalllagen) beträgt. Die Ausdehnung der Li_2MnO_3 -Domänen in c_h -Richtung wird an dieser Stelle als „**Domänenendicke**“ definiert und in defektfrei gestapelten Übergangsmetalllagen angegeben. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Domänenendicke bevorzugt anhand der HRTEM-Analyse quantifiziert. In der DF-Analyse kann der Einfluss aus sich überlagernden Li_2MnO_3 -Domänen nicht bestimmt werden, was eine Quantifizierung der Domänenendicke und Breite erschwert. Die Bestimmung der Li_2MnO_3 -Domänenendicke mittels DF-Analyse, wie hier für CP55-1, wird nur durchgeführt, wenn die HRTEM-Analyse die entsprechende Information nicht preisgibt. Die Ausdehnung der Li_2MnO_3 -Domänen in a_h/b_h -Richtung kann auch mit HRTEM nicht zuverlässig gemessen werden. Aus diesem Grund wird, basierend auf den DF-Ergebnissen, lediglich eine Einteilung in sehr klein, klein, mittel, groß und sehr groß durchgeführt. Für CP55-1 ist die Domänenbreite im Nanokompositbereich im Vergleich mit den anderen Proben als „klein“ zu betrachten. Da näherungsweise von plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Domänen mit einer kreisförmigen Ausdehnung auf den Übergangsmetalllagen ausgegangen wird, wird deren Durchmesser in der a_h/b_h -Richtung im weiteren Verlauf als „**Domänenbreite**“ bezeichnet. Die größeren Bereiche mit defektfreier C2/m-Ordnung sind qualitativ anders zu bewerten als die Li_2MnO_3 -Domänen im Nanokomposit, weshalb sie im weiteren Verlauf als „**monokline Blöcke**“ bezeichnet werden und zu ihnen keine weiteren Dicken- oder Breitenangaben

gemacht werden. Für DF2 wurde der im SAED gekennzeichnete Reflex auf den $n/2$ -Positionen mit der Kontrastblende ausgewählt. Der ausgewählte Reflex kann einerseits von einer Zwillingsdomäne oder eine Spinellkomponente erzeugt werden, wobei an dieser Stelle nicht weiter geklärt werden kann, welche der beiden möglichen Ursachen die Reflexe auf den $n/2$ -Positionen erzeugt. In DF2 ist der Bereich angeregt, welcher im HF die Verspannungen zeigt, womit die entsprechende Domäne als Ursache für die Gitterverspannungen identifiziert wurde.

Das experimentelle HRTEM-Muster der Grenzfläche zwischen einem monoklinen Block

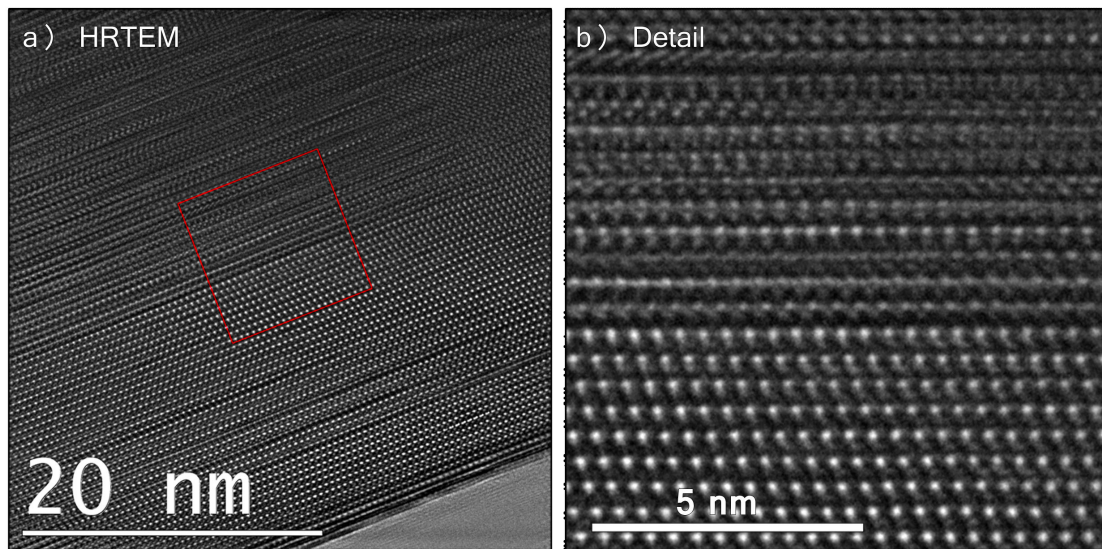
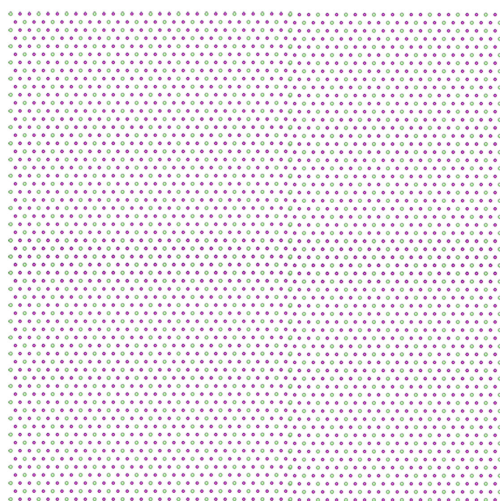


ABBILDUNG 4.17: a) Experimentelles HRTEM-Muster der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse. Gezeigt ist die Grenzfläche zwischen dem defektfreien monoklinen Block und dem Nanokompositbereich eines CP55-Partikels, b) vergrößerter Ausschnitt des HRTEM-Musters.

und dem Nanokompositbereich ist in Abbildung 4.17 a) und detaillierter in b) gezeigt. Der Punktabstand entlang der Schichten im monoklinen Block beträgt $4,3 \text{ \AA}$ und kann somit zweifelsfrei der $3x$ -Periodizität auf der Übergangsmetalllage zugeordnet werden. Das regelmäßige Punktmuster des monoklinen Blocks entspricht der $C2/m$ -Symmetrie in $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Orientierung. Der HRTEM-Kontrast im Nanokompositbereich ist in c_h -Richtung undefiniert, zeigt aber eine definierte Lagenstruktur entlang der a_h/b_h -Richtung. Der Kontrast ist vergleichbar mit dem in Abbildung 4.13 d) gezeigten simulierten HRTEM-Muster. Er werden also durch verschiedene Strukturbeiträge in Projektions- und Stapelrichtung angenommen. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die chemische Zusammensetzung in einem monoklinen Block und in dem Bereich des Nanokomposits überprüft. In Abbildung 4.16 f) ist der aussagekräftigste Energiebereich der auf den $Mn_{K\alpha}$ -Peak normierten EDX-Spektren gezeigt. Der Nickel- und Kobaltanteil in dem defektfreien monoklinen Block ist relativ zum Nanokomposit geringer, aber signifikant vorhanden. Das bedeutet, Nickel und Kobalt sind in die Li_2MnO_3 -Struktur des monoklinen Blocks implementiert, ohne die kristalline $C2/m$ -Ordnung signifikant zu

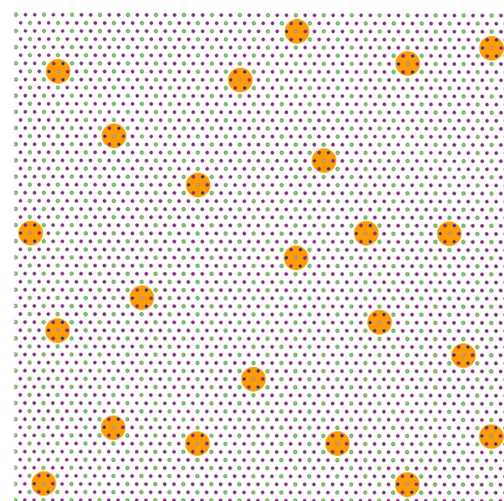
stören. Ein ähnliches Ergebnis konnten Shukla et al. für ein Material mit identischer Zusammensetzung zeigen [95]. Das von ihnen analysierte Material zeigt dabei ausschließlich monokline Bereiche in den drei quasi-äquivalenten Kristallorientierungen mit homogen verteiltem Nickel, Kobalt und Mangan ohne Anzeichen einer Kompositcharakteristik. Es ist also möglich, Nickel und Kobalt in die Li_2MnO_3 -Struktur zu implementieren, ohne Defekte zu erzeugen, die mit TEM-Methoden nachzuweisen sind. Dafür kommen zwei verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Die erste ist ein Substitutionsmischkristall mit fraktionellen Anteilen von Nickel auf dem $\text{Li}_{\text{ÜM}}$ -Platz (2b) und Kobalt auf der Manganposition (4g) der C2/m -Symmetrie. Die Besetzung von Nickel auf dem 2b-Platz ist aufgrund der ähnlichen Ionenradien $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Li}^{+}} = 0,76 \text{ \AA}$ sowie Kobalt auf dem 4g Platz aufgrund von $r_{\text{Co}^{3+}} = 0,55 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0,53 \text{ \AA}$ anzunehmen. Die andere Möglichkeit ist der Austausch ganzer LiMn_6 -Strukturelemente innerhalb der Honigwabenstruktur mit den entsprechenden Ni-Co-Mn-Strukturelementen der $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur (und deren statistischer Verteilung). Diese beiden Varianten sind Abbildung 4.18 a) und b) am Beispiel einer Übergangsmetalllage grafisch dargestellt. Welche

a) Mischkristall



● Li/Ni
 ● Co/Mn
 statistisch verteilt

b) Implementierung von NCM-Überstrukturelementen



● NCM-Überstrukturstrukturelement
 ● Li
 ● Mn

ABBILDUNG 4.18: Modell zur Implementierung von Nickel und Kobalt in eine „defektfreie“ C2/m -Übergangsmetalllage. a) Substitutionsmischkristall und b) Einbindung von NCM $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstrukturelementen.

der beiden Optionen vorliegt kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die Problematik wird aber in der Analyse der zyklisierten Materialien wieder aufgefasst. Von 10 untersuchten Partikeln wurden defektfreie monokline Blöcke von bis zu 80 nm Ausdehnung in c_h -Richtung nachgewiesen, wobei diese in etwa 30 % der projizierten Fläche der Partikel und somit näherungsweise des Volumens, einnehmen.

Die TEM-Analyse des CP55-1-Partikels hat gezeigt, dass es in dieser Probe zu einer strukturellen Segregation in monokline Blöcke mit strikter C2/m-Ordnung und in Volumina mit Nanokompositkonfiguration kommt. Dabei setzt sich der Nanokomposit aus plättchenförmigen Li_2MnO_3 - und NCM-Domänen zusammen, während in die monoklinen Blöcke Nickel und Kobalt implementiert werden kann ohne mit dem TEM nachweisbare strukturelle Defekte zu erzeugen. Die EDX-Analyse konnte jedoch nachweisen, dass die monoklinen Blöcke im Vergleich zum Nanokomposit an Nickel und Kobalt verarmt sind, aber trotzdem signifikante Anteile dieser Elemente aufnehmen können. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Proben wurde in CP55-1 gelegentlich eine weitere Überstruktur detektiert. Dabei handelt es sich um eine Periodizität mit zweifacher c_h -Gitterkonstante. Dadurch entstehen im SAED-Muster auf halber Position zwischen den $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Hauptreflexen in c_h^* -Richtung Reflexe, wie in Abbildung 4.19 a) gezeigt. Die DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente in Abbildung 4.19 b) visualisiert die Überstruktur direkt und zeigt dass es sich um eine alternierende Abfolge von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - und NCM-Übergangsmetalllagen handelt. Die Überstruktur kann auch an schwachen Reflexen in den SRD-Daten nachgewiesen werden und die in Abschnitt 4.2.4 gezeigte Simulation unterstützt das Ergebnis der TEM-Untersuchung, welches eine alternierende Abfolge von NCM- und Li_2MnO_3 -Übergangsmetalllagen nahelegt. Bei dieser Überstruktur handelt es sich um eine Besonderheit von CP55-1 und sie kann nicht in die Ergebnisse der übrigen Proben eingeordnet werden. Die im SRD detektierten entsprechenden Überstrukturreflexe sind relativ schwach, weshalb von einem, im Vergleich zu den monoklinen Blöcken, geringen Volumenanteil dieser Überstrukturkomponente in CP55-1 ausgegangen wird. Dementsprechend wird von keinem signifikanten Einfluss dieser Überstruktur aus alternierenden $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - und NCM-Übergangsmetalllagen auf die elektrochemische Charakteristik von CP55-1 ausgegangen und entsprechende Besonderheiten von CP55-1 in der elektrochemischen Charakteristik den monoklinen Blöcke zugeschrieben.

TEM-Analyse von MS55

Abbildung 4.20 zeigt die TEM-Analyse des MS55-Aktivmaterials. Die mittlere Partikelgröße beläuft sich auf 158 nm, wobei Werte von 85 nm bis 318 nm gemessen wurden (Mittelwert aus 35 Partikeln). Das Elektronenbeugungsmuster der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse in a) zeigt scharfe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Hauptreflexe (rote Pfeile) und ausschließlich in c_h^* -Richtung verbreiterte Intensität auf den $n/3$ -Positionen ohne diskrete Reflexe (grüne Pfeile). Aufgrund der starken Reflexverbreiterung ist davon auszugehen, dass keine signifikante Translation der C2/m-Symmetrie in c_h -Richtung existiert. Die HF- und DF-Analyse bestätigen dieses Ergebnis. Die HF-Aufnahme des Partikels zeigt gleichmäßig über den Partikel

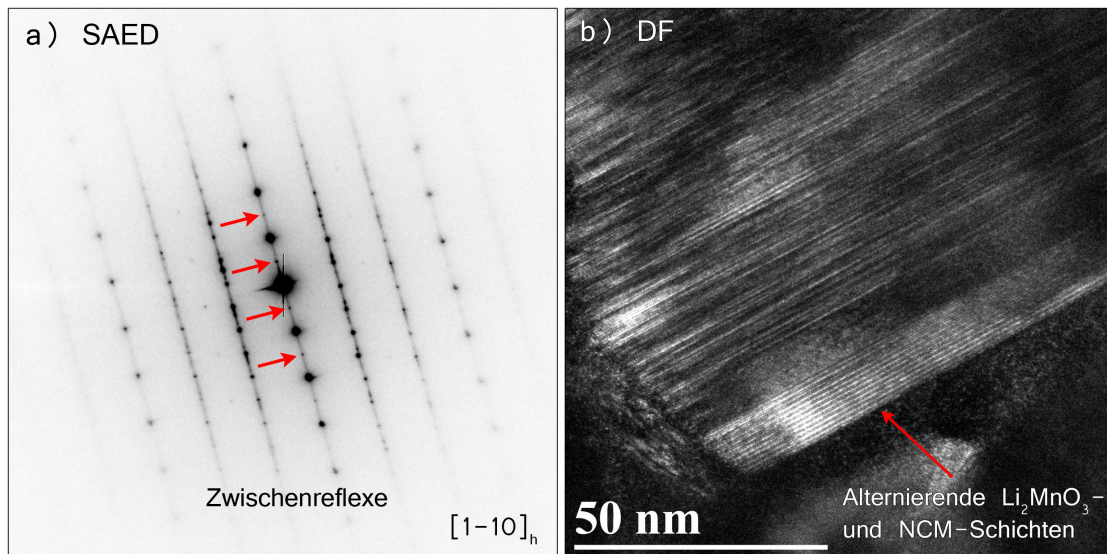


ABBILDUNG 4.19: a) SAED-Muster mit Überstruktureflexen. b) DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente zeigt die Überstruktur anhand alternierender Schichten.

verteilten Stapelfehlerkontrast und somit die hohe „Defektdichte“ in c_h -Richtung. Die DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente beweist, dass es sich um eine extrem feine Verteilung von plättchenförmigen Li_2MnO_3 - und NCM-Domänen im Partikel handelt, ähnlich dem Nanokompositbereich in CP55-1. Die Li_2MnO_3 -Domänendicke beträgt der DF-Analyse nach in etwa 1-2 Übergangsmetalllagen. Die Domänenbreite ist im Vergleich mit den übrigen Proben als „sehr klein“ anzusehen.

Der feine Domänenverteilung des Nanokomposits wird durch den in Abbildung 4.21 gezeigten HRTEM-Kontrast nochmals bestätigt. Deutlich ist der Punktkontrast zu erkennen, welcher durch die 3x-Periodizität auf der Übergangsmetalllage erzeugt wird. Eine Translation der $C2/m$ -Symmetrie in Stapelrichtung ist nicht zu erkennen, was zeigt, dass die Li_2MnO_3 -Domänendicke größtenteils auf eine Übergangsmetalllage beschränkt ist. Zusätzlich zeigt sich Linienkontrast, wie er für NCM als Mischkristall oder durch mehrere Orientierungen der Überstruktur in Projektionsrichtung erzeugt wird. Welche der beiden Möglichkeiten hier diesen Kontrast erzeugt geht aus der HRTEM-Aufnahme nicht hervor, in beiden Fällen bedeutet es aber eine Limitierung der Domänenbreite. Trotz der geringen Ordnung entlang der Schichten und der fehlenden Stapelordnung ist die Lagenstruktur sehr definiert.

TEM-Analyse von CP55-2

Die TEM-Analyse des CP55-2-Materials ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Das Übersichtsbild in a) vermittelt einen Eindruck der Morphologie der einzelnen Partikel. Die mittlere Größe aus 27 vermessenen Partikeln ist 302 nm, wobei Partikelgrößen von 155 nm bis 688 nm gemessen wurden. Die $R\bar{3}m$ -Hauptreflexe der $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung

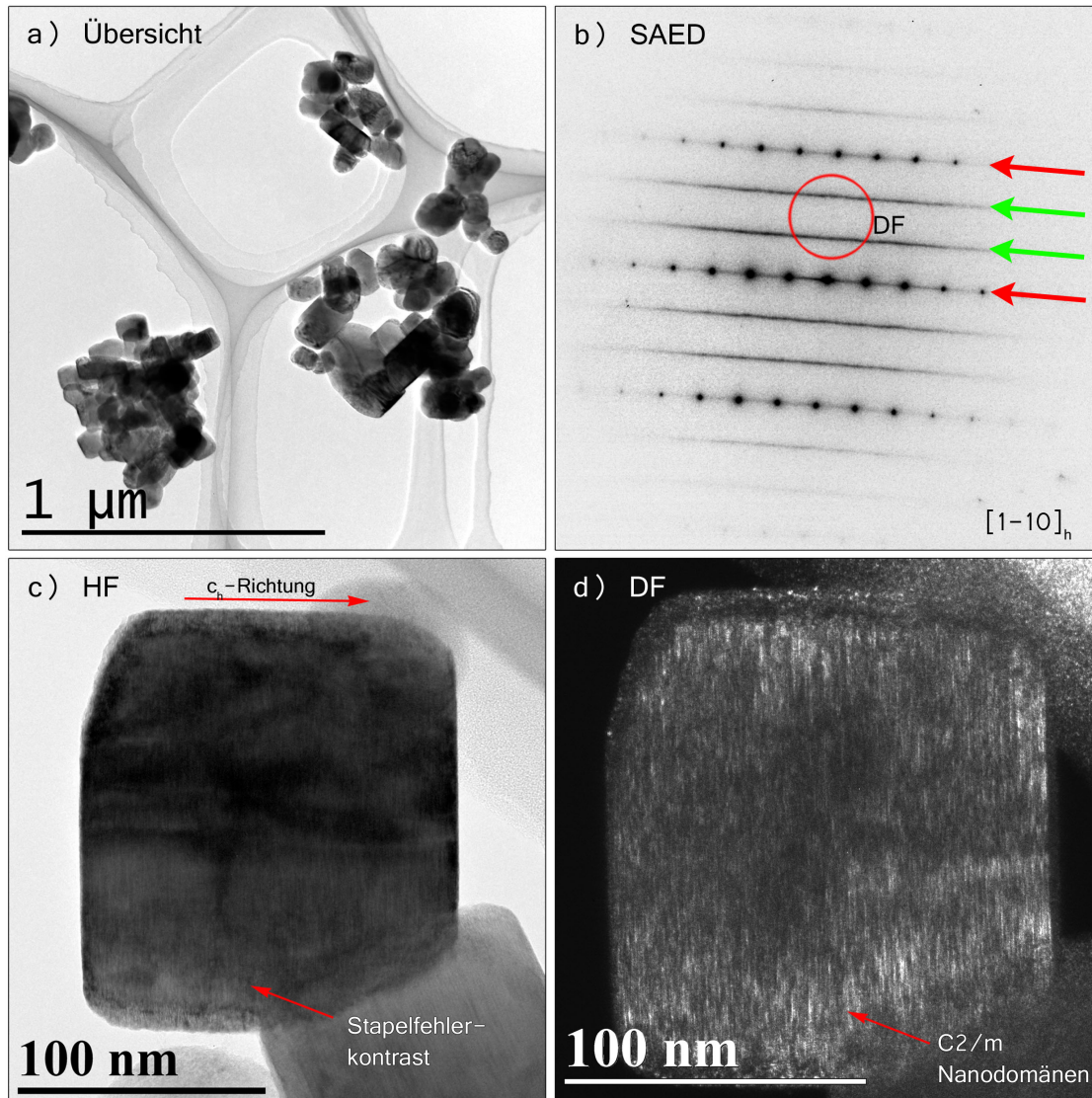


ABBILDUNG 4.20: a) Übersichtsbild der MS55-Partikel, b) SAED-Muster eines MS55-Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung c) HF-Aufnahme des MS55-Partikels, d) DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente zeigt die plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Domänen.

sind im SAED in b) mit einem roten Pfeil gekennzeichnet und die C2/m-Reflexe auf den $n/3$ -Positionen sind mit grünen Pfeilen markiert. Ähnlich der CP55-1 Probe wird eine diffuse Intensität mit überlagerten diskreten Reflexen detektiert. Die diskreten Reflexe können mit den drei quasi-äquivalenten $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -, $[\bar{1}10]_m$ - und $[100]_m$ -Zonenachsen indiziert werden (vergleiche Abbildung 4.10). Die Reflexform ist in c_h^* -Richtung verbreitert, jedoch nicht vollständig verschmiert, wie im Elektronenbeugungsmuster des MS55-Partikels. Das bedeutet, es existiert ein messbarer Anteil an C2/m-Translationssymmetrie in c_h -Richtung. Die HF-Aufnahme in c) zeigt zwar den charakteristischen Stapelfehlerkontrast der Li-reichen Kompositstruktur, gibt aber keinen Aufschluss über Domänenbreite und

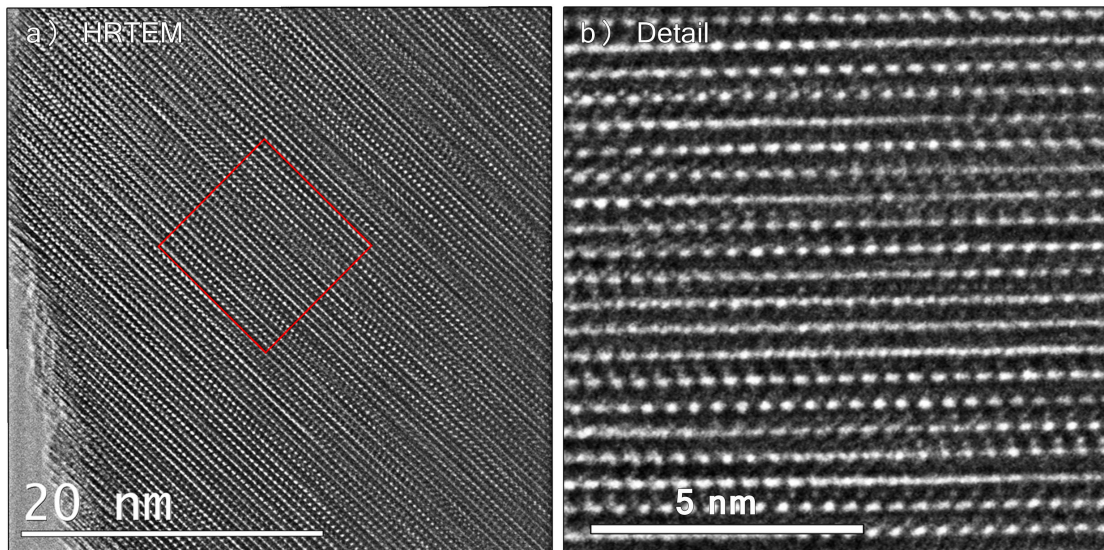


ABBILDUNG 4.21: a) Experimentelles HRTEM-Muster der $[110]_h$ -Zonenachse. b) Vergrößerter Ausschnitt des HRTEM-Musters.

Dicke. Diese Information kann der DF-Aufnahme mit angeregter C2/m-Phase entnommen werden. Die angeregten Bereiche sind deutlich dicker und breiter als im MS55-Material, aber trotzdem gleichmäßig über den Partikel verteilt. Größere monokline Blöcke wie in CP55-1 sind nicht offensichtlich. Die Domänenbreite ist im Vergleich mit den anderen Proben als „mittel“ einzuschätzen.

Die HRTEM-Aufnahmen (eines anderen CP55-2 Partikels), gezeigt in Abbildung 4.23, ähneln stark dem in Abbildung 4.13 a) gezeigten simulierten HRTEM-Muster. Aus diesem Grund werden wenige Orientierungs- oder Domänenwechsel in Projektionsrichtung angenommen, was eine große Domänenbreite vermuten lässt. Auch zeigt das HRTEM-Muster kaum Linienkontrast, was zusätzlich eine ausgedehnte Domänenbreite bestätigt. Die Domänendicke wird anhand der im HRTEM-Kontrast erkennbaren defektfreien C2/m-Stapelfolgen mit circa 1-6 Übergangsmetalllagen abgeschätzt.

TEM-Analyse von CP37

Die TEM-Analyse des CP37-Aktivmaterials ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Die mittlere Partikelgröße aus 31 Partikeln beträgt 285 nm, wobei Werte zwischen 135 nm und 500 nm gemessen wurden. Das SAED mit den verbreiterten C2/m-Reflexen ist dem von CP55-2 ähnlich. So werden auf den $\frac{1}{3}$ -Positionen diskrete in c^* Richtung verbreiterte Reflexe auf diffusem Untergrund detektiert. Die Intensität der Überstrukturreflexe ist im Vergleich zu der CP55-2-Probe aufgrund des geringeren Li_2MnO_3 -Anteils schwächer. Die HF-Aufnahme zeigt den typischen Stapelfehlerkontrast von Li-reichen Kompositkeramiken. Anhand der DF-Aufnahme ist zu erkennen, dass die angeregte Li_2MnO_3 -Komponente gleichmäßig im Partikel verteilt ist. Entsprechend des geringeren Li_2MnO_3 -Anteils in der

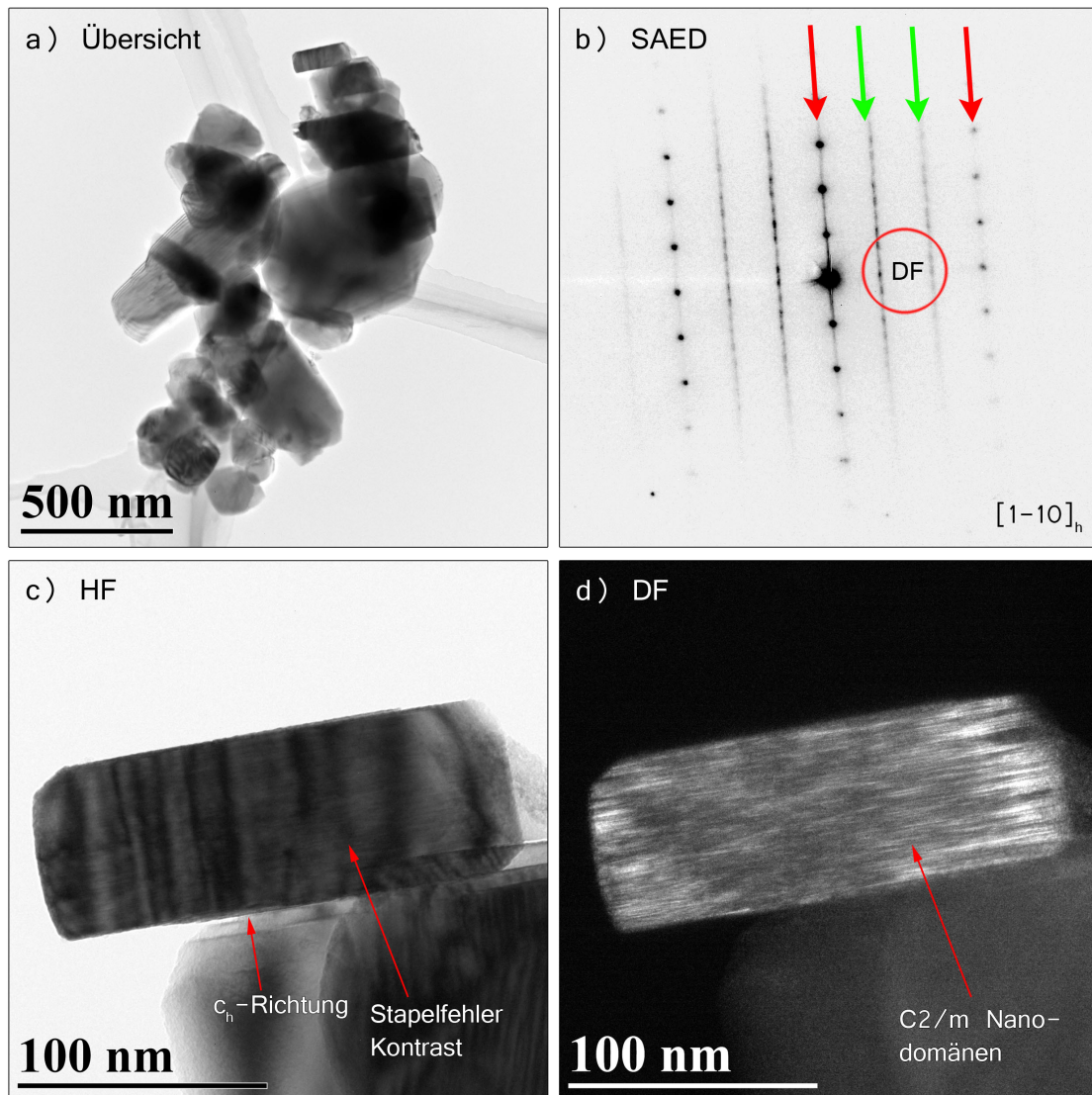


ABBILDUNG 4.22: a) Übersichtsbild der CP55-2-Partikel, b) SAED-Muster eines Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung, c) HF-Aufnahme des CP55-2-Partikels, d) DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente.

$0,3\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,7\text{NCM}$ -Zusammensetzung ist der Partikel in der DF-Aufnahme deutlich weniger stark angeregt als bei den übrigen Zusammensetzungen. Die anhand des DF-Kontrastes gemessene Domänenendicke der Li_2MnO_3 -Plättchen liegt mit 1-2 Übergangsmetalllagen in der selben Größenordnung wie in MS55. Das Ergebnis ist überraschend, weil anders als für MS55, diskrete Reflexe auf den $n/3$ -Positionen detektierbar sind, die eine höhere Stapelordnung nachweisen. Die über die DF-Analyse ermittelte Li_2MnO_3 -Domänenbreite wird relativ zu den anderen Proben als „klein“ eingeschätzt.

Die $0,3\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,7\text{NCM}$ -Zusammensetzung entspricht $0,39\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2:0,61\text{NCM}$ in der Komponenten- Schichtschreibweise. Das bedeutet, 61 % der Übergangsmetalllagen müssen der NCM-Komponente zugeordnet werden und sind aus Nickel, Kobalt

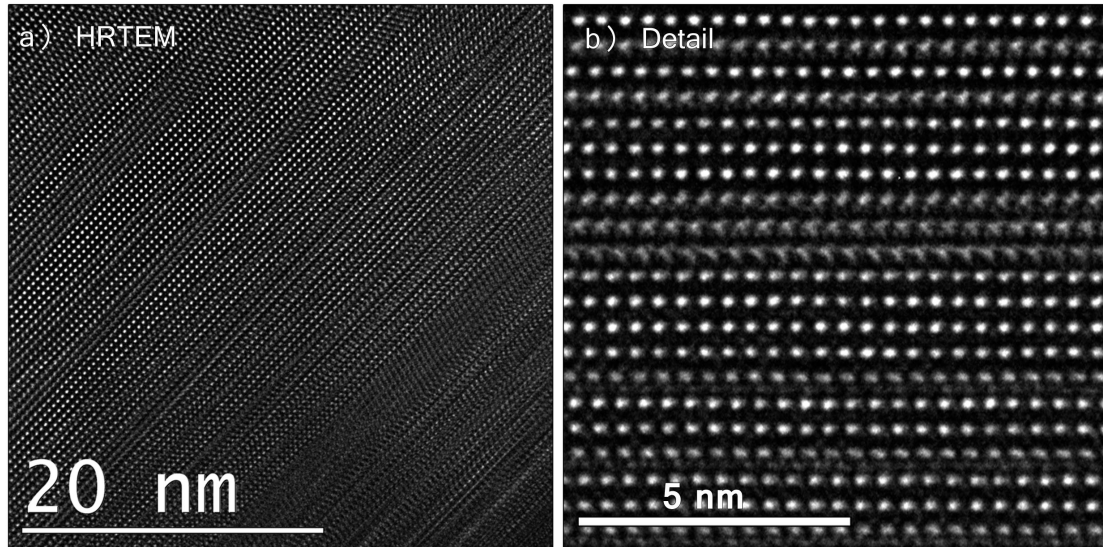


ABBILDUNG 4.23: a) Experimentelles HRTEM-Muster eines CP55-2-Partikels in der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse. b) Vergrößerter Ausschnitt des HRTEM-Musters.

und Mangan zusammengesetzt. Das in Abbildung 4.12 a) gezeigte simulierte HRTEM-Muster zeigt, dass ein Linienkontrast entsteht, wenn NCM als Mischkristall vorliegt. Auffällig an dem experimentellen HRTEM-Muster von pristinem CP37 in Abbildung 4.25 ist der hohe Anteil an Punktkontrast. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, wenn man von einer NCM-Komponente in Mischkristallkonfiguration ausgeht. Das experimentelle HRTEM-Muster lässt sich am besten mit den in Abbildung 4.13 a) und b) gezeigten simulierten HRTEM-Mustern vergleichen, die ausschließlich aus Kombinationen von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ und NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur erzeugt wurden. Somit legt das in Abbildung 4.25 gezeigte experimentelle HRTEM-Muster eine $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur für die NCM-Komponente nahe. Ein weiterer Hinweis auf die NCM-Überstruktur sind die defektfreien Stapelfolgen mit Punktmuster von 1-6 Übergangsmetalllagen aus der HRTEM-Analyse. Diese Domänenendicke ist vergleichbar mit CP55-2, was die ähnliche Reflexform im SAED erklärt. Allerdings kommt die Abmessung der Domänenendicken aus der DF-Analyse auf lediglich ein bis zwei Übergangsmetalllagen, weshalb ähnlich zu MS55, keine diskreten Reflexe zu erwarten wären. Es ist möglich die Diskrepanz zwischen den der DF-, SAED- und HRTEM-Analyse durch Einbeziehen der NCM-Komponente mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur zu erklären. Die diskreten Reflexe und defektfreien Stapelfolgen im HRTEM werden durch eine Kombination aus defektfrei gestapelten

$\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ und NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur Übergangsmetalllagen erzeugt, wohingegen im DF ausschließlich die LiO_6 -Strukturkomponenten angeregt erscheinen. Aufgrund der Ähnlichkeit der HRTEM-Muster von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ und NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur und der Problematik der unterschiedlichen Kationenanordnungen entlang der Projektionsrichtung kann dieses Ergebnis jedoch nicht als eindeutiger

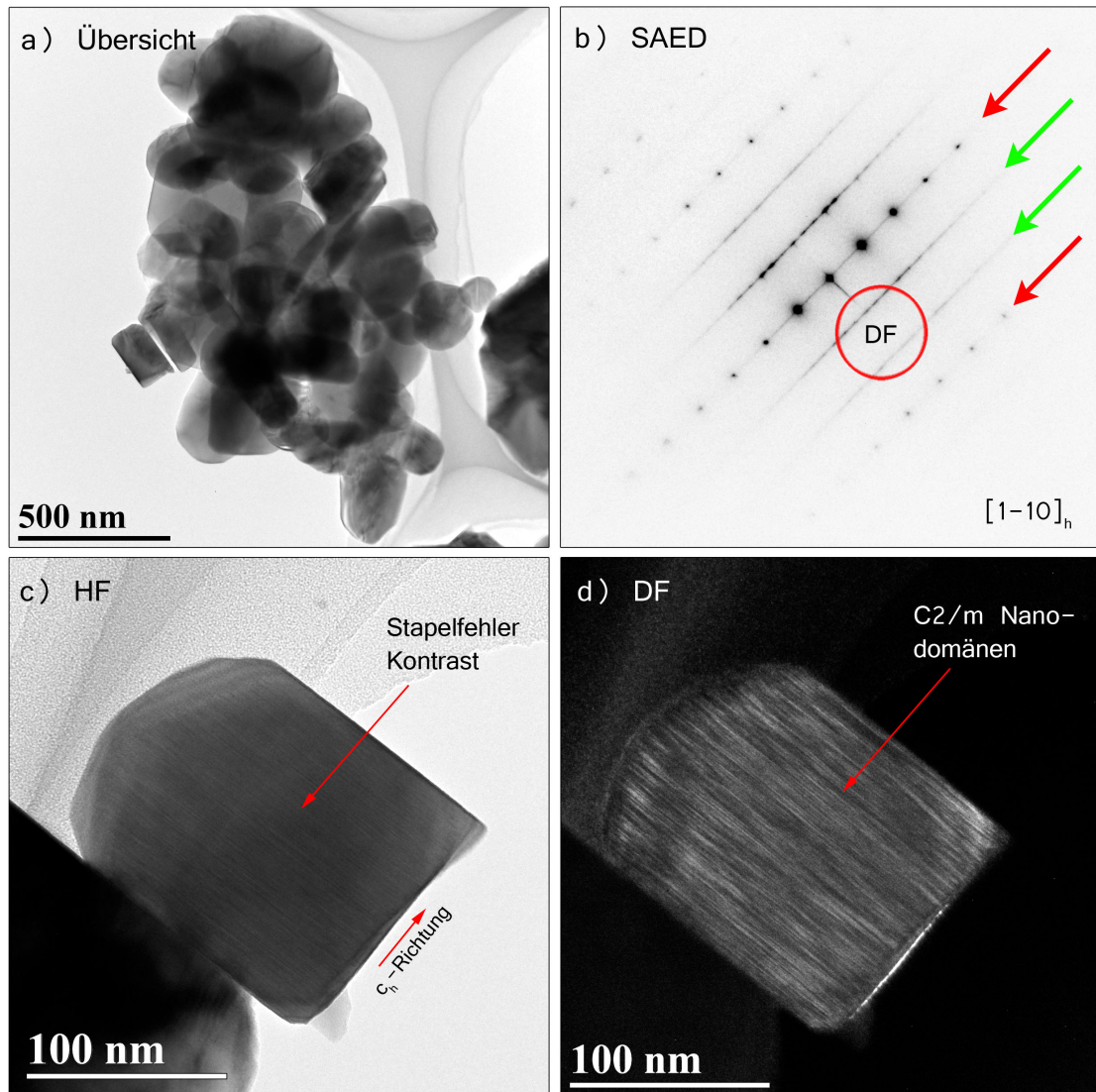


ABBILDUNG 4.24: a) Übersichtsbild der CP37-Partikel, b) SAED-Muster eines Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung, c) HF-Aufnahme eines CP37-Partikels, d) DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente.

Beweis für die NCM-Überstruktur gewertet werden.

TEM-Analyse von CP73

Die TEM-Analyse der CP73-Probe ist in Abbildung 4.26 gezeigt. Der Mittelwert für die Partikelgröße aus 30 Partikeln beträgt 230 nm mit min-max Werten von 125 nm bis 490 nm. Das SAED-Diffraktogramm der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse in b) zeigt diskrete verbreiterte C2/m-Reflexe auf diffuser, in c^* -Richtung verbreiteter Intensität. Das Reflexprofil gleicht den SAED-Mustern von CP37 und CP55-2. Die diskreten Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen können mit den drei quasi-äquivalenten Zonenachsen der C2/m-Symmetrie indiziert werden.

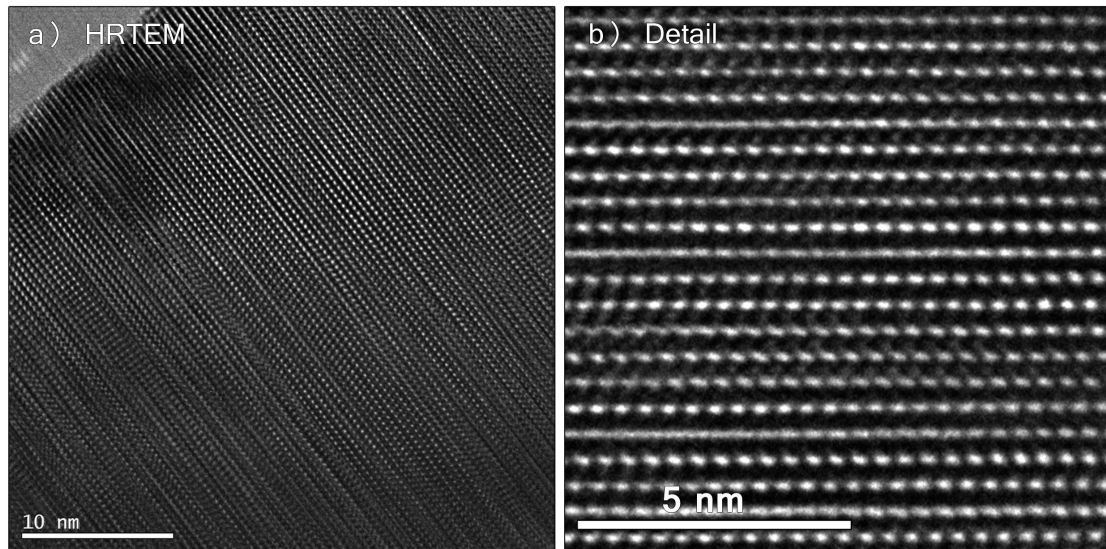


ABBILDUNG 4.25: a) Experimentelles HRTEM-Muster eines CP37-Partikels in der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse. b) Vergrößerter Ausschnitt des HRTEM-Musters.

Die HF-Aufnahme in c) zeigt den charakteristischen, gleichmäßig verteilten Stapelfehlerkontrast der Nanodomänenstruktur. Die DF-Aufnahme in d) mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente verdeutlicht dieses Ergebnis. Aufgrund des hohen Li_2MnO_3 -Anteils in dieser Zusammensetzung erscheint der Partikel stark angeregt. Die Li_2MnO_3 -Domänen sind nicht besonders dick, allerdings sehr breit. Der Durchmesser entspricht näherungsweise den Dimensionen des Partikels in a_h/b_h -Richtung, weshalb die Li_2MnO_3 -Domänendicke mit „sehr groß“ angegeben wird. Abbildung 4.27 zeigt die HRTEM-Analyse eines CP73-Partikels. Es wurden defektfreie Stapelfolgen mit $C2/m$ -Symmetrie, repräsentativ für die Li_2MnO_3 -Domänendicke, von 2-14 Übergangsmetalllagen gefunden.

Zwillingscharakterisierung am Beispiel eines MS55-Partikels

Für MS55-Partikel wurden regelmäßig in die Hauptorientierung implementierte Zwillingsdomänen gefunden. Auch in den übrigen untersuchten pristine Aktivmaterialien wurden oft Zwillingsdomänen beobachtet. Dabei ist die c_{h-t} -Achse (Index h-t bezeichnet eine Zwillingsorientierung in hexagonaler Aufstellung) der Zwillingsorientierungen entlang einer alternativen Raumdiagonale des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters ausgerichtet. Ausgehend von der kubischen $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie (NaCl-Struktur) als nicht-isomorphe Obergruppe existieren insgesamt vier Freiheitsgrade entlang den Raumdiagonalen des Würfels, welche die Ausbildung einer rhomboedrischen c_h -Achse zulassen. Das

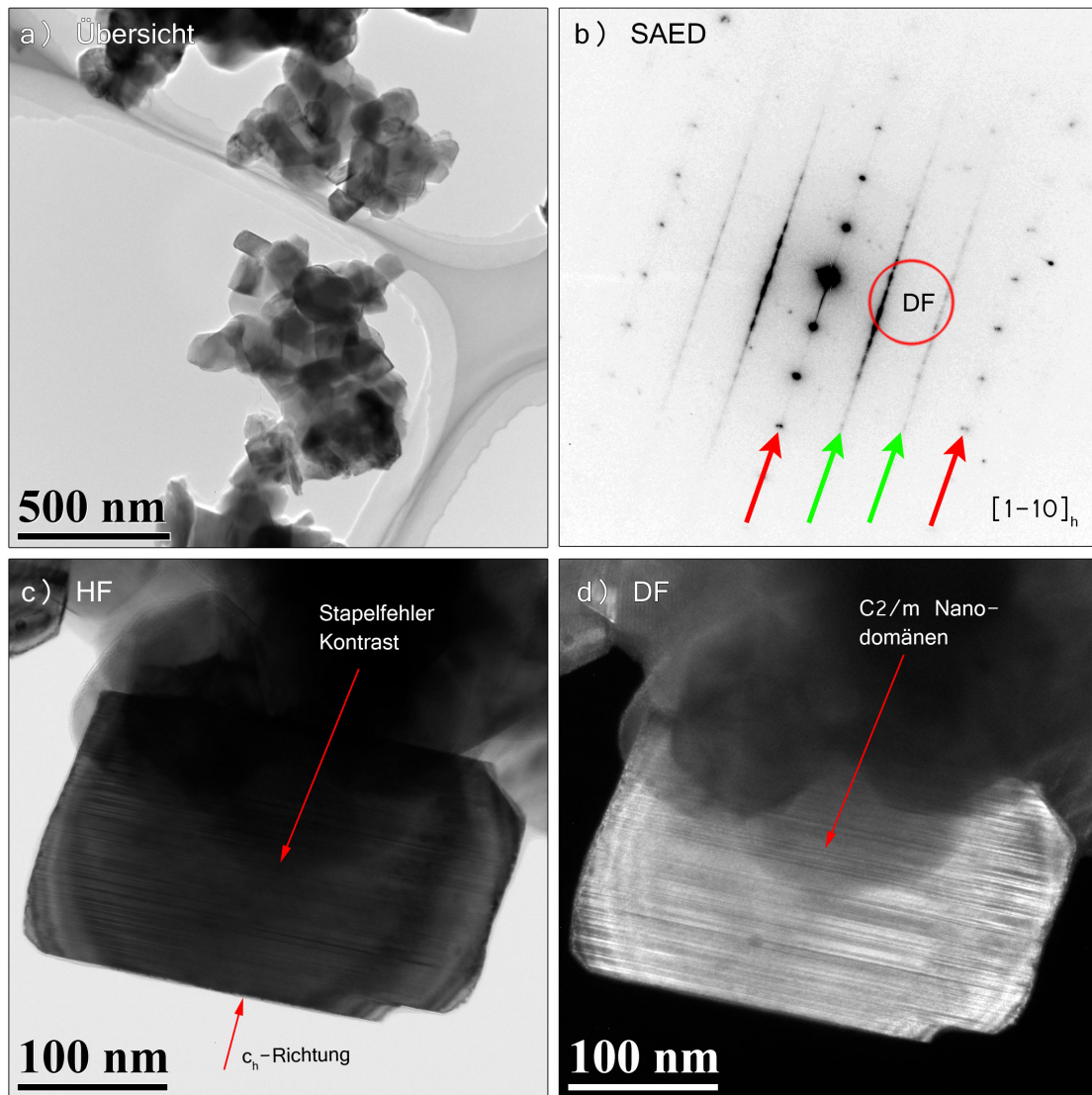


ABBILDUNG 4.26: a) Übersichtsbild der CP73-Partikel, b) SAED-Muster eines Partikels in $[110]_h$ -Orientierung, c) HF-Aufnahme des CP73-Partikels, d) DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente.

bedeutet, für eine ausgezeichnete rhomboedrische c_h -Achse (Hauptorientierung) existieren drei theoretisch mögliche Zwillingsorientierungen mit c_h - t -Achsenausrichtung entsprechend der drei alternativen Raumdiagonalen des kubischen Grundgerüsts. Umfangreicher ist die Beschreibung der theoretisch möglichen Zwillingsorientierungen der C2/m-Symmetrie. Da schon in einer Partikelorientierung drei verschiedene quasi-äquivalente C2/m-Haupttrichtungen vorliegen können, ergeben sich insgesamt neun theoretische Zwillingsorientierungen. Es ist zu beachten, dass alle theoretisch möglichen Haupt- und Zwillingsorientierungen der verschiedenen Symmetrien in einem kohärenten ccp-O-Gitter vorliegen.

Tabelle 4.4 fasst die Orientierungsbeziehungen zwischen den Hauptorientierungen der

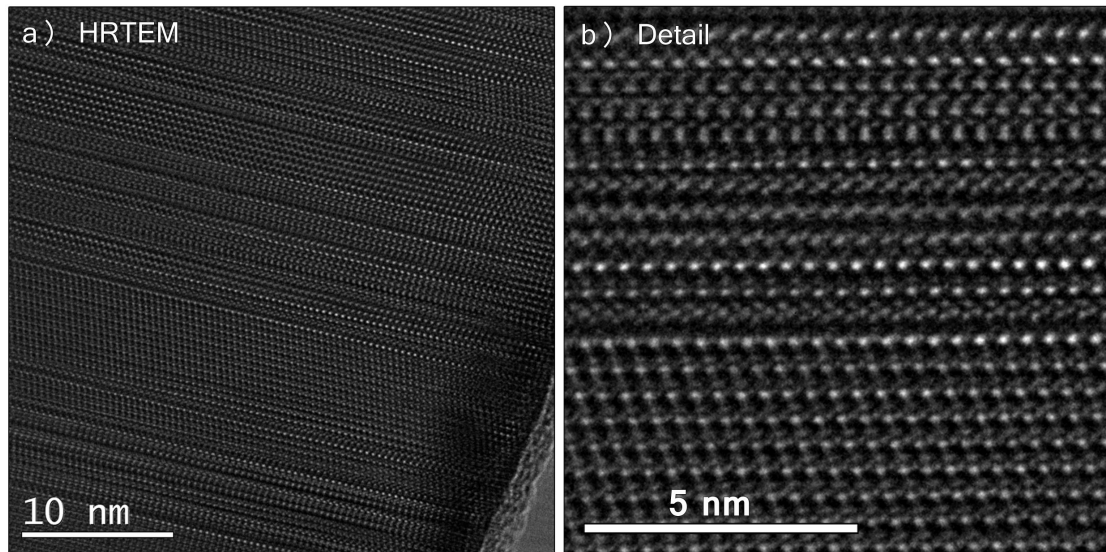
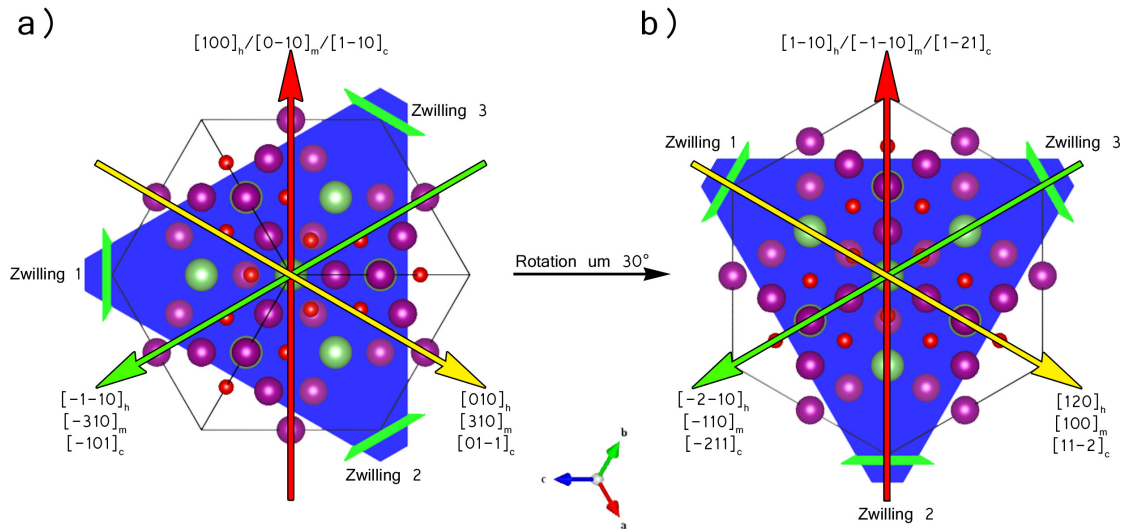


ABBILDUNG 4.27: a) Experimentelles HRTEM-Muster eines CP73-Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse. b) Vergrößerter Ausschnitt des HRTEM-Musters.

rhomboedrischen, kubischen und monoklinen Symmetrie und deren theoretisch möglichen, parallel in der entsprechenden Blickrichtung vorliegenden Zwillingsorientierungen zusammen. Die Grafik in der Tabelle zeigt, ausgehend vom kubischen Spinell, dass die kubische $[111]_c$ -, die rhomboedrische $[001]_h$ - und die monokline $[103]_m$ -Richtung parallel ausgerichtet sind (Projektionsrichtung). Der rote Pfeil (senkrecht zur Projektionsrichtung) zeigt in a) die $[100]_h$ - beziehungsweise in b) die $[1\bar{1}0]_h$ -Haupttrichtung und die parallel dazu ausgerichteten monokline und kubische Haupttrichtung an. Durch eine Rotationen um 120° (grüner und gelber Pfeil) werden im kubischen und rhomboedrischen aufgrund der dreizähligen Rotationsachse kristallographisch gleichwertige Blickrichtungen erzielt. Dementsprechend sind die zugehörigen Zwillingsrichtungen auch identisch und es ist jeweils nur eine der drei Blickrichtungen tabellarisch aufgeführt. In der monoklinen $C2/m$ -Symmetrie existiert nur eine quasi-dreizählige Rotationsachse entlang $[103]_m$, weshalb sich die neun aufgeführten, nicht gleichwertigen Zwillingsorientierungen zu den drei quasi-äquivalenten Hauptorientierungen ergeben. Die Tabelle zeigt auch, dass die aus der Literatur verbreitete Annahme, nämlich dass die $[1\bar{1}0]_m$ -, $[110]_m$ - und $[100]_m$ -Zonenachse parallel vorliegen kann, falsch ist. Zwar lassen sich die SAED-Diffraktogramme problemlos mit diesen Zonenachsen indizieren, allerdings verstößt diese Indizierung gegen die Voraussetzung, dass die Zonenachsen in einem kohärenten ccp-O-Gitter vorliegen. Nur die $[1\bar{1}0]_m$ -, $[110]_m$ - und $[100]_m$ - beziehungsweise die $[110]_m$ -, $[1\bar{1}0]_m$ - und $[100]_m$ -Orientierungen können parallel in einem kohärenten ccp-O-Gitter vorliegen.

In Abbildung 4.28 ist die $[100]_h$ -SAED-Analyse eines verzwilligten MS55-Partikels gezeigt. Die $[100]_h$ -Haupttrichtung des Partikels ist durch die stärksten Reflexe vorgegeben. Der SAED-Detaillausschnitt zeigt allerdings noch zusätzliche, schwache Reflexe, welche

$R\bar{3}m$	$C2/m$	$Fd\bar{3}m$	$\leftrightarrow 30^\circ$	$R\bar{3}m$	$C2/m$	$Fd\bar{3}m$
$[100]_h =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[0\bar{1}0]_m =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{1}\bar{1}0]_c =$ $\updownarrow 120^\circ$	\leftrightarrow	$[\bar{1}\bar{1}0]_h =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{1}\bar{1}0]_m =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{1}\bar{2}1]_c =$ $\updownarrow 120^\circ$
$[\bar{1}\bar{1}0]_h =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{3}10]_m =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{1}01]_c =$ $\updownarrow 120^\circ$	\leftrightarrow	$[\bar{2}\bar{1}0]_h =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{1}\bar{1}0]_m =$ $\updownarrow 120^\circ$	$[\bar{2}11]_c =$ $\updownarrow 120^\circ$
$[010]_h =$	$[310]_m =$	$[01\bar{1}]_c =$	\leftrightarrow	$[120]_h =$	$[100]_m =$	$[11\bar{2}]_c =$



Struktur	$R\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$C2/m$ quasi-äquivalent		
Haupttrichtung	$[100]_h$	$[\bar{1}\bar{1}0]_c$	$[0\bar{1}0]_m$	$[\bar{3}10]_m$	$[310]_m$
Zwilling 1	$[\bar{1}00]_h$	$[\bar{1}\bar{1}0]_c$	$[010]_m$	$[\bar{1}0\bar{1}]_m$	$[101]_m$
Zwilling 2	$[\bar{2}21]_h$	$[101]_c$	$[0\bar{1}3]_m$	$[\bar{3}10]_m$	$[013]_m$
Zwilling 3	$[\bar{4}21]_h$	$[0\bar{1}\bar{1}]_c$	$[0\bar{1}3]_m$	$[013]_m$	$[\bar{3}10]_m$
Rotation um 30°					
Haupttrichtung	$[\bar{1}\bar{1}0]_h$	$[\bar{1}\bar{2}1]_c$	$[\bar{1}\bar{1}0]_m$	$[\bar{1}10]_m$	$[100]_m$
Zwilling 1	$[\bar{1}0\bar{2}1]_h$	$[\bar{1}\bar{2}1]_c$	$[011]_m$	$[\bar{3}1\bar{6}]_m$	$[613]_m$
Zwilling 2	$[\bar{8}21]_h$	$[\bar{2}11]_c$	$[0\bar{1}1]_m$	$[\bar{6}13]_m$	$[\bar{3}1\bar{6}]_m$
Zwilling 3	$[\bar{1}21]_h$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_c$	$[00\bar{1}]_m$	$[\bar{3}23]_m$	$[\bar{3}23]_m$

TABELLE 4.4: Die obere Tabelle beschreibt die Symmetriebeziehungen zwischen der $Fd\bar{3}m$ -, $R\bar{3}m$ - und $C2/m$ -Phase. Die untere Tabelle beschreibt die Blickrichtungen auf die Zwillinge, wenn die entsprechende Haupttrichtung einjustiert ist. Die Skizze stellt diese Beziehungen graphisch dar. Abgeleitet ist die Darstellung von der kubischen Spinellstruktur. Die blaue Netzebene entspricht der $(111)_c$ -, $(001)_h$ - oder der $(001)_m$ -Netzebene der Haupttrichtung. Die grün eingezeichneten Netzebenen stellen die $(111)_c$ -, $(001)_h$ - oder die $(001)_m$ -Netzebenen der drei Zwillingsorientierungen dar.

gemäß der $[\bar{1}00]_{h-t}$ - (blau markiert), $[101]_{m-t}$ - (rot markiert) und $[\bar{1}\bar{1}0]_c$ -Zonenachse (grün markiert) indiziert werden können. Die Indizierung der einzelnen Reflexe ist den mit JEMS simulierten SAED-Mustern, welche über das experimentelle Diffraktogramm gelegt wurden, zu entnehmen. Die simulierten SAED-Diffraktogramme zeigen, dass die

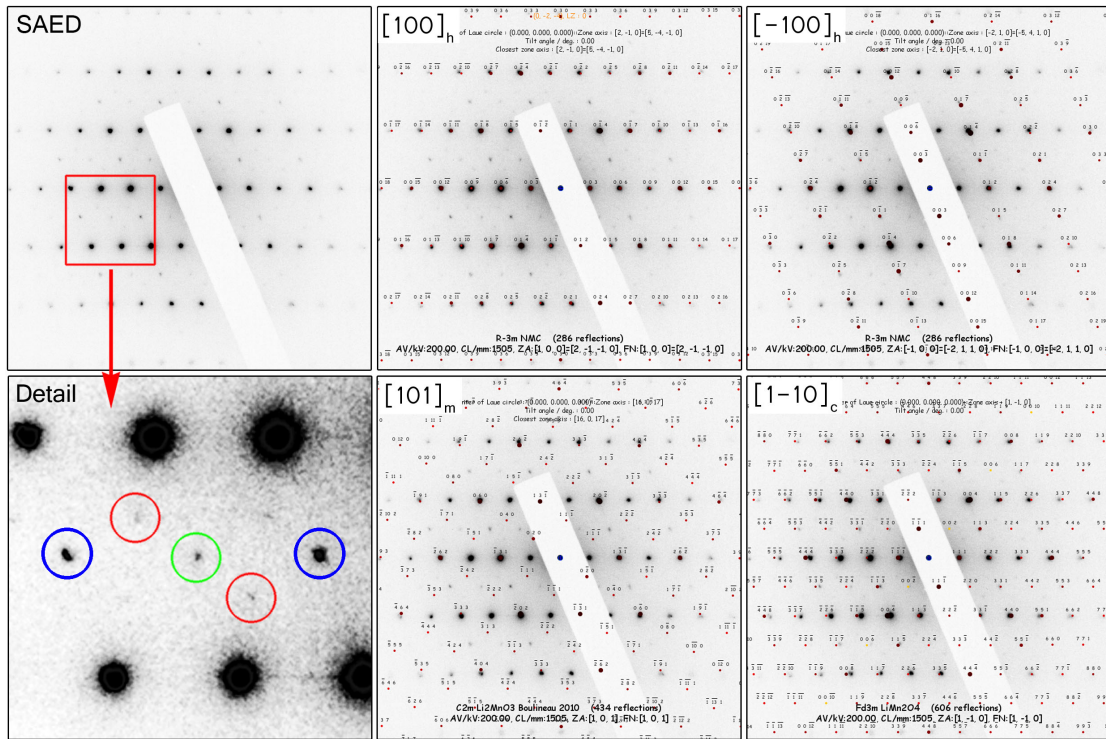


ABBILDUNG 4.28: Gezeigt ist das experimentelle SAED-Muster eines Partikels justiert in der $[100]_h$ -Zonenachse. Zusätzlich zeigt das Muster Zwillingsreflexe und Reflexe, die mit einer spinellartigen Phase indiziert werden können. Über die experimentellen Muster wurden simulierte Muster mit den entsprechenden Indizes gelegt. Die Vergrößerung mit verstärktem Kontrast zeigt neben den Reflexen der $[100]_h$ -Zonenachse, Reflexe des $[100]_h$ -Zwillings (blau), des $[101]_{m-t}$ -Zwillings (rot) und einen Reflex der spinellartigen Phase in $[\bar{1}\bar{1}0]_c$ -Orientierung (grün).

Überlagerung der Haupt- mit der Zwillingsorientierung ein zu der Spinellsymmetrie nahezu identisches Diffraktogramm erzeugt. Lediglich der im Detailausschnitt grün markierte Reflex ist exklusiv für die Spinellsymmetrie. Die Reflexpositionen des experimentellen und des simulierten Musters der $[100]_h$ -Haupttrichtung stimmen gut überein. Die simulierten Reflexpositionen des Spinells und der $[\bar{1}00]_{h-t}$ -Zwillingsorientierung sind nicht exakt deckungsgleich mit dem experimentellen Diffraktogramm. Im experimentellen Elektronenbeugungsmuster lässt sich allerdings keine Reflexaufspaltung oder ähnliches erkennen. Das bedeutet, die Hauptorientierung gibt eine Metrik vor, in welche sich die Zwillings- und Spinellkomponente einfügt.

Die SAED-Muster aller in Tabelle 4.4 aufgelisteten Zonenachsen führen in den meisten Fällen zu überlappenden Reflexpositionen, da sie alle an die Metrik der Oktaederplätze des ccp-O-Gitters gebunden sind. Deshalb ist es schwierig über Elektronenbeugung die unterschiedlichen Symmetrien beziehungsweise deren Orientierungen nachzuweisen. Kombinationen von Haupt- und Zwillingsorientierungen führen immer zu einem Diffraktogramm, was von Spinell kaum zu unterscheiden ist. Lediglich die $[101]_{m-t}$ - und $[\bar{1}0\bar{1}]_{m-t}$ -Zwillingsorientierung führt in der $[100]_h$ -Hauptorientierung zu individuellen Reflexen (rot markierte Reflexe in Abbildung 4.28), wodurch die C2/m-Symmetrie (in dieser Orientierung) von einer spinellartigen Komponente beziehungsweise von einer $[\bar{1}00]_{h-t}$ -Zwillingsorientierung eindeutig unterschieden werden kann.

Die TEM-Analyse des verzwilligten Partikels in $[100]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Auch wenn die SAED-Analyse gezeigt hat, dass sich die Zwillingsdomäne in die Metrik der Hauptorientierung einpasst, führt deren Implementierung zu Gitterverspannungen, wie sie in der HF-Aufnahme zu erkennen sind. Es existieren aber auch weitgehend spannungsfreie Bereiche. Das HRTEM-Muster in Abbildung 4.29 b) zeigt den Grenzbereich zwischen der Zwillingsdomäne und der Hauptorientierung. Die

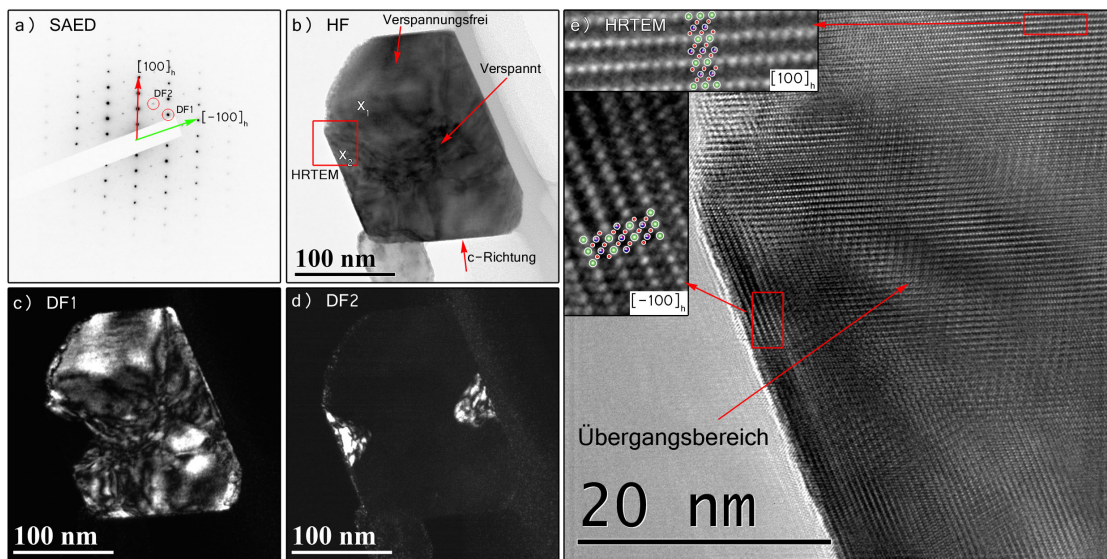


ABBILDUNG 4.29: a) SAED-Muster, b) HF-Aufnahme des MS55-Partikels, c) DF1-Aufnahme mit angeregter Haupttrichtung. Die Anregung ist im unverspannten Bereich gleichmäßig und im verspannten Bereich ungleichmäßig, d) DF2-Aufnahme mit angeregter Zwillingsorientierung, e) HRTEM-Muster der Zwillingsgrenze. Das Muster zeigt den Haupttrichtung und Zwillingsdomäne mit einem Übergang, in welchem beide Orientierungen Anteile haben. Bereiche mit reinen Anteilen sind vergrößert dargestellt und das Strukturmodell ist exemplarisch eingefügt.

Hauptorientierung und die Zwillingsorientierung sind noch einmal vergrößert dargestellt und die Kristallstruktur exemplarisch eingefügt. Das HRTEM-Muster zeigt, dass zwischen der Haupt- und der Zwillingsrichtung ein Übergangsbereich existiert, in welchem sich beide Orientierungen in Projektionsrichtung überlagern. Trotz der im HF erkennbaren Gitterverspannungen sind keine Versetzungen im HRTEM zu erkennen, was so

gedeutet wird, dass der Übergang zwischen den beiden Orientierungen in einem kohärenten Sauerstoffgitter stattfindet. In DF1 ist die Hauptrichtung angeregt und auch hier ist eine Gitterverspannung deutlich zu erkennen. Die mit dem HRTEM-Muster identifizierte Zwillingsdomäne mit charakteristischer dreieckiger Form zeigt keine Anregung, wobei die Verspannung der Hauptorientierung mit Distanz zu diesem Bereich abnimmt. In DF2 ist die $[\bar{1}00]_{h-t}$ -Zwillingsrichtung angeregt und identifiziert noch eine zweite, zusätzliche Zwillingsdomäne. Beide Zwillingsdomänen sind im HF, abgesehen von den Gitterspannungen die sie verursachen, nur schlecht zu erkennen.

Wie die Zwillingsorientierung (einer der drei möglichen $R\bar{3}m$ -Zwillinge) auf Basis eines kohärenten Sauerstoffgitters in die Hauptorientierung eingebettet ist, zeigt die Grafik in Abbildung 4.30. Gut zu erkennen ist, wie der Zwilling (magenta hinterlegt, $[\bar{1}00]_{h-t}$) in

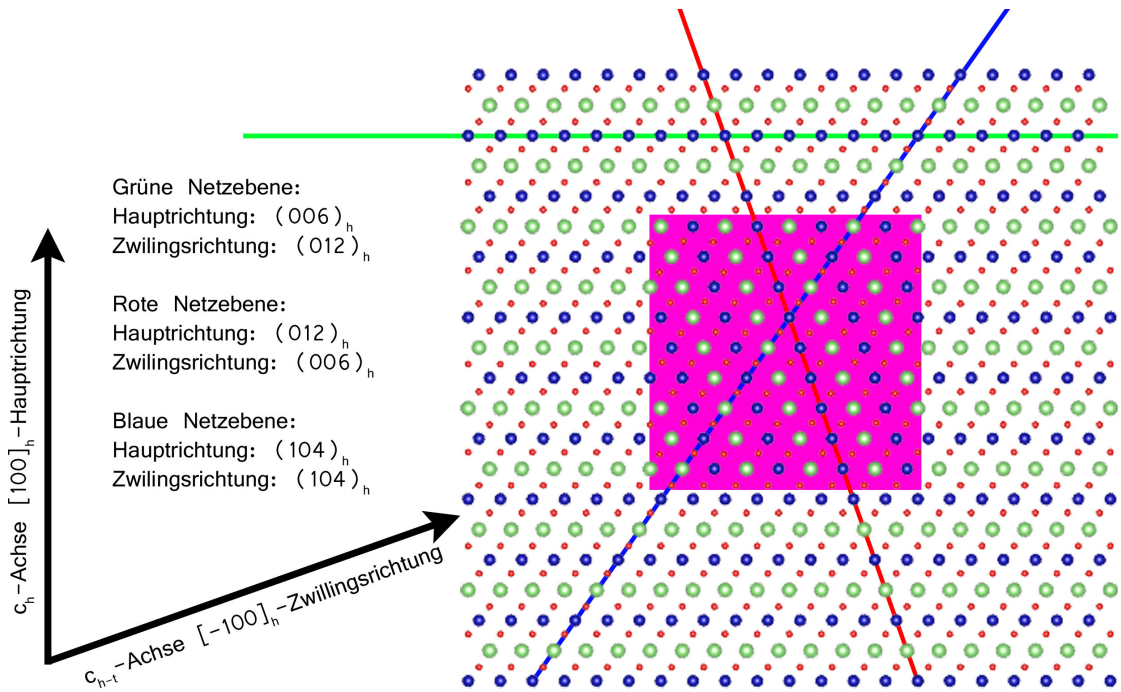


ABBILDUNG 4.30: Die $[100]_h$ -Hauptorientierung gibt die Metrik vor, in die sich die $[\bar{1}00]_{h-t}$ -Zwillingsorientierung (lila hinterlegt) einpasst. Dadurch wird die Metrik des Zwillings verzerrt. Der Abstand der eingezeichneten Netzebenen wird durch die Gitterverspannung vergrößert.

die Metrik der Hauptorientierung ($[100]_h$) gezwängt wird. Relativ zur Hauptorientierung wird die c_{h-t} -Achse des Zwillings gestaucht, die a_{h-t}/b_{h-t} -Achse geweitet und die Winkel verzerrt. Zu der Grafik in Abbildung 4.30 wurde exemplarisch die $(006)_h$ -, $(012)_h$ - und $(104)_h$ -Netzebene eingezeichnet, deren Abstände theoretisch durch die Verspannung beeinflusst sind. Die blau eingezeichnete Netzebene entspricht der $(104)_h$ -Netzebene, sowohl für die $R\bar{3}m$ -Hauptorientierung als auch für die $R\bar{3}m$ -Zwillingsorientierung. Vernachlässigt man die LiMn_6 -Honigwabenstruktur und beschreibt die Schichtstruktur mit einer $R\bar{3}m$ -Symmetrie mit der Gittermetrik $a_h = 2,8529 \text{ \AA}$ und $c_h = 14,2413 \text{ \AA}$ (Metrik von pristinem MS55, nach der grafischen Auftragung in Abbildung 4.77), so ergibt sich

zwangsläufig die in Tabelle 4.5 aufgelistete Metrik für die Zwillingsorientierung. Die Ver-

Struktur	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Haupt	R $\bar{3}m$	2,8529	2,8529	14,2413	90.000	90.000	120.000
Zwilling	P1	2.8891	2.8891	14.0062	90.588	89.412	120.826

TABELLE 4.5: Theoretische Metrik eines R $\bar{3}m$ -Zwillings bei entsprechender Metrik der R $\bar{3}m$ -Hauptorientierung.

spannung ist anhand der Weitung von a_{h-t}/b_{h-t} im experimentellen HRTEM messbar. Der Punktabstand entlang der Schichten (repräsentativ für den a_h -Parameter) in der Hauptrichtung ist 2,47 Å und in der Zwillingsorientierung 2,49 Å (Messbereiche sind im HF mit X_1 und X_2 gekennzeichnet). Unter Verwendung der in Tabelle 4.5 angegebenen Metriken betragen die berechneten theoretischen Punktabstände im HRTEM 2,47 Å für die Hauptorientierung und 2,51 Å für den Zwilling. Der berechnete Punktabstand für die Zwillingsorientierung liegt oberhalb des experimentell gemessenen Wertes, trotzdem ist der experimentell ermittelte Wert ein Nachweis für die Streckung der a_{h-t} -Achse in der Zwillingsdomäne.

Durch Rotation um 30° um die c_h -Achse wird der Partikel in die $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse einjustiert. In dieser Orientierung ist die C2/m-Ordnung im SAED- und HRTEM-Muster sichtbar. In der $[1\bar{1}0]_h$ -Hauptorientierung erzeugt die $[00\bar{1}]_{m-t}$ -Zwillingsorientierung exklusive Reflexe auf den $1/6$ -Positionen. Alle anderen in Tabelle 4.4 aufgelisteten Zwillingsorientierungen führen lediglich zu Reflexpositionen, welche mit denen der Hauptorientierungen oder Spinell zusammenfallen und sind nicht eindeutig.

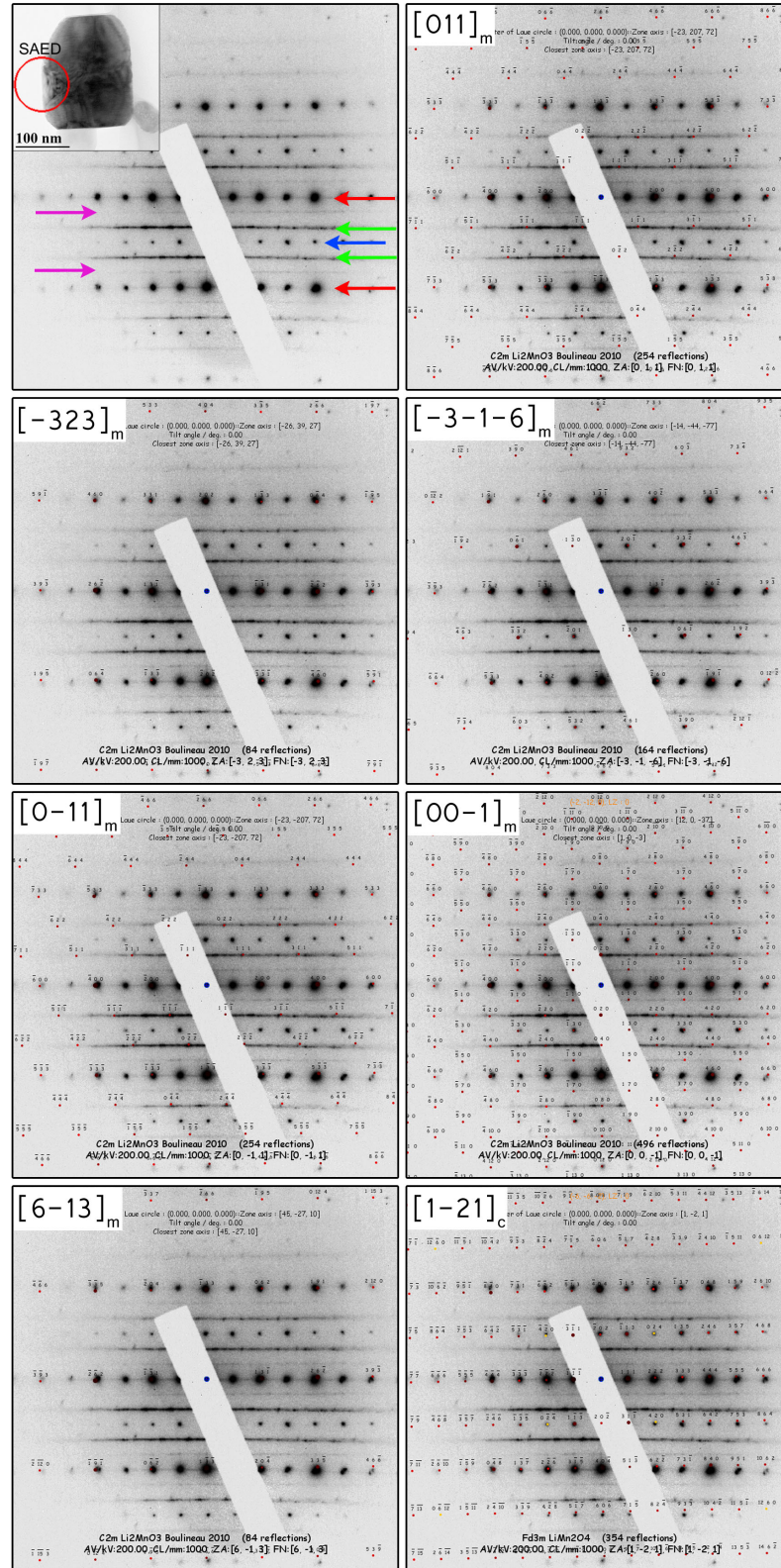


ABBILDUNG 4.31: Gezeigt ist das experimentelle SAED-Muster der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse aufgenommen aus dem Zwillingbereich des MS55-Partikels. Die simulierten SAED-Muster mit den entsprechenden Indizierungen wurden über das experimentelle Muster gelegt. Nicht alle möglichen Zwillingmuster wurden simuliert, weil viele sich überlagern und somit keine zusätzliche Information gewonnen werden kann.

Die SAED-Analyse ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Die Reflexe stammen nicht vom ganzen Partikel, sondern es wurde mit der Feinbereichsblende hauptsächlich die Zwillingsdomäne ausgewählt. Innerhalb der in c^* stark verbreiterten Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen sind diskrete Reflexe detektierbar. Diese sind nicht, wie für CP55-1, durch größere monokline Blöcke der Hauptrichtung verursacht, sondern können mit Li_2MnO_3 -Zwillingsorientierungen indiziert werden, wie die überlagerten simulierten Diffraktogramme zeigen. Die in c^* verbreiterten Reflexe auf den $\frac{n}{6}$ -Positionen beweisen die Existenz der $[00\bar{1}]_{m-t}$ -Zwillingsorientierung. Die Zwillingsorientierungen der Schichtstrukturen erzeugen Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ -Positionen, allerdings ist die Hälfte der Reflexe theoretisch ausgelöscht, wie die simulierten Diffraktogramme der $[\bar{3}\bar{1}\bar{6}]_m$ - und $[00\bar{3}]_m$ -Zonenachsen zeigen. Das simulierte SAED-Muster von Spinell zeigt, dass nur die $[\bar{1}\bar{2}1]_c$ -Zonenachse alle Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ -Positionen erklären kann.

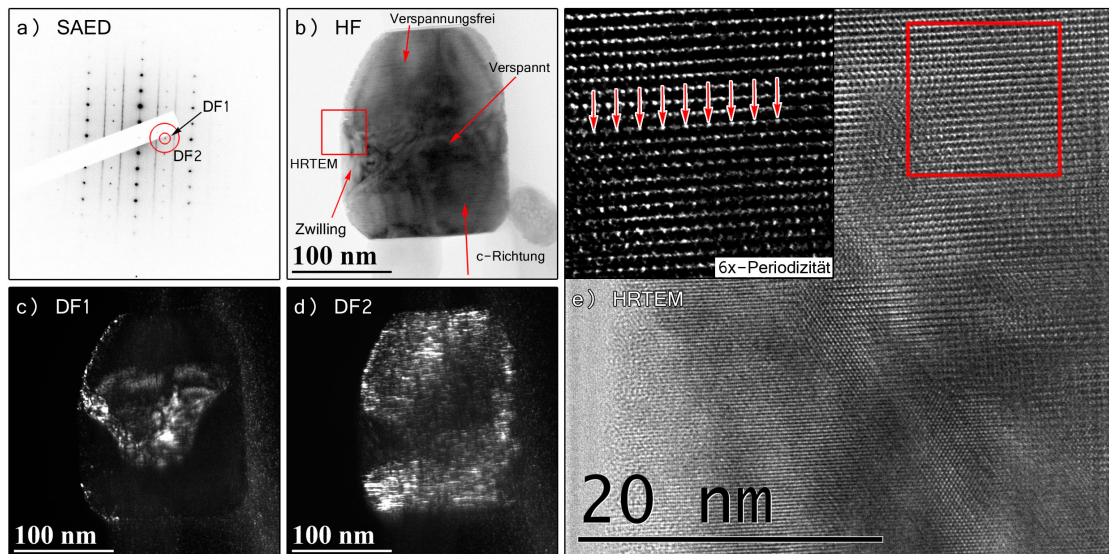


ABBILDUNG 4.32: a) SAED-Muster des MS55-Partikels in $[\bar{1}00]_h$ -Orientierung. b) HF-Aufnahme mit gut erkennbarem Zwilling, c) DF-Aufnahme durch Auswahl eines spinellartigen Reflexes angeregter Komponente. Der angeregte Bereich ist in der Mitte des Partikels und verbindet die beiden Zwillinge. d) DF-Aufnahme mit angeregter Li_2MnO_3 -Komponente. e) HRTEM-Muster der Zwillingsgrenze, der Detailausschnitt zeigt die 6x-Periodizität an der Zwillingsgrenze.

Die TEM-Analyse des Partikels zu der entsprechenden $[\bar{1}\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Die HF-Aufnahme zeigt, wie auch in der $[100]_h$ -Orientierung, verspannte und spannungsfreie Bereiche. In dieser Orientierung ist einer der beiden Zwillinge auch im HF deutlich zu erkennen. Für die DF1-Aufnahme wurde ein Reflex ausgewählt, welcher ausschließlich der $\text{Fd}\bar{3}m$ -Spinellsymmetrie entstammt und der mittlere Bereich des Partikels ist angeregt, was mit den Gitterverspannungen korreliert. Vergleicht man die DF1-Aufnahme aus Abbildung 4.32 c) mit der DF2-Aufnahme

des Partikels in $[100]_h$ -Orientierung (Abbildung 4.29 c), so zeigt sich, dass unterschiedliche Bereiche angeregt sind. Der Vergleich der DF-Aufnahmen aus unterschiedlichen Orientierungen schließt eine spinellartige Komponente in diesem Partikel aus, da für beide DF-Aufnahmen ein Spinellreflex ausgewählt wurde aber unterschiedliche Bereiche in den DF-Aufnahmen angeregt sind. Bei den Reflexen auf der $n/2$ -Positionen handelt es sich in diesem Fall demnach nicht um spinellartige Reflexe, sondern um Reflexe der $R\bar{3}m$ - beziehungsweise $C2/m$ -Zwillingsdomänen, wobei das Erscheinen der theoretisch für diese Symmetrie ausgelöschten Reflexe durch Umweganregung zu erklären ist (siehe Abbildung 2.10). Diese Erkenntnis hat eine weitreichende Bedeutung, so sagt sie doch aus, dass eine Spinellkomponente im allgemeinen Fall mit der Methode der Elektronenbeugung nicht von einer Zwillingskomponente unterschieden werden kann. Nur im Spezialfall der $[00\bar{3}]_m$ -Zonenachse kann über exklusive Reflexe auf den $n/6$ -Positionen Spinell von einem Zwilling unterschieden werden. Das HRTEM-Muster in Abbildung 4.32 e) zeigt die Zwillingsgrenze. Die Lagenstruktur ist definiert und wird auch in dieser Orientierung über die Zwillingsgrenze hinweg aufrecht erhalten. Die unterschiedlichen Komponenten und Orientierungen können im HRTEM-Kontrast wegen deren Überlagerung mit variierenden Volumenanteilen nicht sauber getrennt werden. Im gesondert dargestellten Übergangsbereich kann allerdings eine 6x-Periodizität nachgewiesen werden, wie sie ausschließlich für Li_2MnO_3 in $[00\bar{1}]_{m-t}$ -Orientierung vorkommt. Diese charakteristische 6x-Periodizität wird durch die Abbildung 4.14 c) gezeigte Multiphasen HRTEM-Simulation mit $[1\bar{1}0]_h$ - und $[001]_{m-t}$ -Volumenanteilen bestätigt. Das Auffinden einer 6x-Periodizität gilt im Folgenden als Nachweis für einen Zwilling, der eindeutig von einer Kationenordnung im ccp-O-Gitter mit spinellartiger Konfiguration unterschieden werden kann. Das experimentelle HRTEM-Muster zeigt, dass auch die 6x-Periodizität in c_h -Richtung Stapelfehler ausbilden, was die Reflexverbreiterung in c_h^* auf den $n/6$ -Positionen im SAED-Muster erklärt.

4.2.3 SRD-Strukturanalyse mittels Rietveldverfeinerung

Mit TEM können immer nur einzelne Partikel analysiert werden und aus Zeit- und Kostengründen sind solche Untersuchungen immer auf eine geringe Anzahl von Partikeln beschränkt. Die Aussagekraft bezüglich des vollständigen Probenvolumens ist deshalb zwangsläufig mit einer statistischen Unsicherheit verbunden. Aus diesem Grund wurde an den Proben auch Synchrotron-Pulverbeugung durchgeführt, bei der ein großes Probenvolumen durchleuchtet wird und somit statistisch belastbare Ergebnisse erzielt werden. Bei Beugungsmethoden handelt es sich um eine über die Distanz der Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung räumlich und zeitlich mittelnde Methode. Die in dieser Arbeit verwendete Synchrotron-Strahlung besitzt eine sehr hohe Kohärenz, weshalb von

einer Mittelung über weite Bereiche der Kristallite auszugehen ist. Das bedeutet, dass eine Auflösung der einzelnen Strukturelemente, also der NCM- und Li_2MnO_3 -Domänen kaum möglich ist, da die Domänen nanoskalig nebeneinander vorliegen, jedoch über das Sauerstoffgitter in kohärenter Beziehung zueinander stehen. Trotzdem wurde an den gemessenen Synchrotron-Diffraktogrammen eine Feinstrukturanalyse mittels Rietveldverfeinerung durchgeführt [96]. Sind die Parameter für Gitter und Basis einer zu verfeinernden Struktur bekannt, so kann anhand dieser Ausgangswerte ein Diffraktogramm berechnet werden. Im Rahmen eines least-square Algorithmus werden die (Real-)Strukturparameter ermittelt, für die das simulierte Diffraktogramm zu dem experimentellen Diffraktogramm eine minimale Differenz aufweist. Bei der Rietveldverfeinerung können neben den Gitterparametern und den Atompositionen einer jeweiligen Struktur auch weitere Strukturparameter berücksichtigt werden. So kann zum Beispiel nicht nur der Ordnungsgrad in Mischkristallen und mögliche Lagenplatzwechsel, sondern auch Kristallitgröße und durch Verspannungen verursachte Gitterdehnungen über entsprechende Parameter in einem Strukturmodell beschrieben und dementsprechend verfeinert werden. Die Güte einer Verfeinerung kann rein optisch bereits über den Differenzplot des simulierten zum experimentellen Diffraktogramm beurteilt werden. Ein weiterer Gütefaktor zur Beurteilung des verfeinerten Strukturmodells ist der sogenannte R-Wert, der sich insbesondere zum Vergleich zwischen verschiedenen Strukturmodellen eignet. Da die Strukturdaten aufgrund des sogenannten Phasenproblems nur indirekt mittels der beschriebenen Rietveldverfeinerung erhalten werden, muss die chemisch-topologische Plausibilität des ermittelten Strukturmodells anschließend überprüft werden. Die verfeinerten Parameter und deren Fehlertoleranzen sind rein mathematisch/statistisch aus dem Anpassungsalgorithmus der Rietveldverfeinerung entstanden und nicht als tatsächliche Fehler einer physikalischen Größe zu verstehen.

Für die Rietveldverfeinerung der Synchrotron-Diffraktogramme wurde das Programm Fullprof verwendet [97]. Ausgehend vom zwei-Komponenten Charakter des Kompositmaterials wurde eine Verfeinerung mit den in Tabelle 2.2 und 2.1 aufgelisteten Strukturmodellen für Li_2MnO_3 und NCM durchgeführt. Dadurch wird auf Basis der zwei unterschiedlichen Strukturen jeweils der Intensitätsanteil für die $C2/m$ - und die $R\bar{3}m$ -Phase berechnet, die dann zu einem gemeinsamen Diffraktogramm mit entsprechender Gewichtung addiert werden. Die Materialklasse der Li-reichen Kompositmaterialien besitzt jedoch die Besonderheit, dass Domänen von Li_2MnO_3 - und NCM-Charakter innerhalb einzelner Primärpartikel in ein gemeinsames kohärentes ccp-O-Gitter eingebettet sind. Standard-Rietveldprogramme bieten keine Möglichkeit diesen besonderen Charakter der Li-reichen Kompositmaterialien in einem konkreten Strukturmodell abzubilden. Das bedeutet, dass der in das Strukturmodell eingehende Parameter für die

Kristallitgröße zwangsläufig nicht die physikalischen Gegebenheiten in der real existierenden Nanokompositstruktur abbilden kann. Zusätzlich führt die strukturelle Ähnlichkeit der C2/m- und R $\bar{3}$ m-Phase zu einer starken Überlagerung von Reflexen, was fälschlicherweise als Reflexverbreiterung interpretiert werden kann. Eine Reflexverbreiterung wird in einem Strukturmodell über Parameter beschrieben, die repräsentativ sind für Gitterdehnungen und Kristallitgröße. Dies führt insbesondere zu Problemen in der Mikrostrukturanalyse, da der Reflexverbreiterung in diesem Fall auch eine andere physikalische Ursache zugrunde liegen kann als Gitterdehnung und Kristallitgröße. Die Parameter X (isotrope Spannung/Gitterdehnung) und Y (isotrope Kristallitgröße) wurden zwar zur Verfeinerung freigegeben, damit die Reflexbreiten angepasst werden können, sie sind aber kritisch zu bewerten, da sie zwar das Reflexprofil, aber nicht zwangsläufig deren tatsächliche physikalische Ursache beschreiben. Der Nanokompositaufbau verhindert auch, dass sich eine langreichweitige Ordnung für die Kationenbesetzung auf der Übergangsmetalllage einstellt. Aufgrund der langreichweitigen Kohärenzlänge der verwendeten Synchrotron-Strahlung kommt es folglich zu einer Mittelung der unterschiedlichen Atomspezies auf der Übergangsmetalllage. Aus diesem Grund wurde in der Verfeinerung ein Lithium/Mangan-Kationenaustausch zwischen der 2b und 4g Wyckoff-Position in der C2/m-Symmetrie zugelassen. Ein hoher verfeinerter Wert für den Platzwechsel kann demnach als ein Indiz für eine geringe Translationssymmetrie der LiMn₆-Strukturelemente der Li₂MnO₃-Komponente gewertet werden, wie sie zum Beispiel durch den Nanokompositaufbau hervorgerufen wird. Für die R $\bar{3}$ m-Phase wurde ein Platzwechsel zwischen Nickel auf der Übergangsmetalllage (3a) und Lithium auf der Lithiumlage (3b) zugelassen. Dieser Kationenaustausch ist häufig in reinem NCM mit bis zu 6 % Nickel auf der Lithiumlage vorzufinden [2]. Zusätzlich wurden noch die Atompositionen des Sauerstoffs für beide Phasen und die Kationenpositionen der C2/m-Phase zur Verfeinerung freigegeben. Tabelle 4.6 fasst das zu Rietveldverfeinerung verwendete Strukturmodell zusammen. Alle Diffraktogramme der pristinen Materialien wurden mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge von $\lambda = 0,413\,33\text{ \AA}$ erzeugt. Zur Beschreibung der Reflex-Profilform wurde eine pseudo-Voigt Funktion ($N_{\text{pr}} = 7$) verwendet. Um die instrumentelle Reflexverbreiterung zu bestimmen wurde vor den eigentlichen Pulverbeugungsexperimenten ein LaB₆-Standard gemessen. Der Untergrund wurde über die Linearkombination von händisch eingetragenen Stützpunkten abgezogen.

SRD-Strukturanalyse von CP55-1

Abbildung 4.33 zeigt das Ergebnis einer Rietveldverfeinerung an das Synchrotron-Diffraktogramm des pristinen CP55-1-Pulvers. Alle auftretenden Reflexe können mit der

Phase 1: C2/m					
Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Mn _{Mn}	4g	0	0,16708 ✓	0	1 - m/2
Li _{Mn}	4g	0	0,16708 ✓	0	0 + m/2
Li _{Li}	2b	0	0,5	0	1 - m
Mn _{Li}	2b	0	0,5	0	0 + m
Li	2c	0	0	0,5	1
Li	4h	0	0,6606 ✓	0,5	1
O1	4j	0,2189 ✓	0	0,2273 ✓	1
O2	8h	0,2540 ✓	0,32119 ✓	0,2233 ✓	1
Freigegebene Strukturparameter					
Gittermetrik: a, b, c und β					
Mit ✓ gekennzeichnete Atompositionen					
Mikrostruktur: X und Y					
Phase 2: R$\bar{3}$m					
Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Li _{Li}	3b	0	0	0,5	1 - n
Ni _{Li}	3b	0	0	0,5	0 + n
Ni _{ÜM}	3a	0	0	0	0,333 - n
Li _{ÜM}	3a	0	0	0	0 + n
Mn _{ÜM}	3a	0	0	0	0,333
Co _{ÜM}	3a	0	0	0	0,333
O	6c	0	0	0,258 ✓	1
Freigegebene Strukturparameter					
Gittermetrik: a und c					
Mit ✓ gekennzeichnete Atompositionen					
Mikrostruktur: X und Y					

TABELLE 4.6: C2/m- und R $\bar{3}$ m-Strukturmodell für Rietveldverfeinerung der pristinen Materialien.

C2/m- und der R $\bar{3}$ m-Symmetrie erklärt werden und es gibt keine unbekannten Reflexe, die nicht indiziert werden können. Die R-Werte für die durchgeführten Verfeinerungen sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Der Differenzplot zeigt, dass es an den in der Grafik indizierten R $\bar{3}$ m- und C2/m-Überstrukturreflexen zu den größten Abweichungen zwischen dem experimentellen und simulierten Diffraktogramm kommt. Im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ Winkelbereich befinden sich die aufgrund von planaren Defekten asymmetrisch verbreiterten 020_m und 110_m und weitere C2/m-Überstrukturreflexe. Dabei ist es für die asymmetrische Reflexverbreiterung von 020_m und 110_m unerheblich, ob die C2/m-Translationssymmetrie in c_m -Richtung durch einen Stapelfehler oder durch Übergangsmetalllagen der NCM-Komponente unterbrochen wird. Casas-Cabanas et al. konnten anhand von Li_2PtO_3 (isostrukturell zu Li_2MnO_3) zeigen, dass mit Fullprof diese charakteristische Reflexverbreiterung nicht beschrieben werden kann [98]. Diese asymmetrische Reflexverbreiterung trägt allerdings sämtliche Information über die fehlende Translationssymmetrie der C2/m-Ordnung in Stapelrichtung, und somit der Li_2MnO_3 -Domänendicke, in sich. Es ist also möglich über diese Reflexverbreiterung die Anzahl

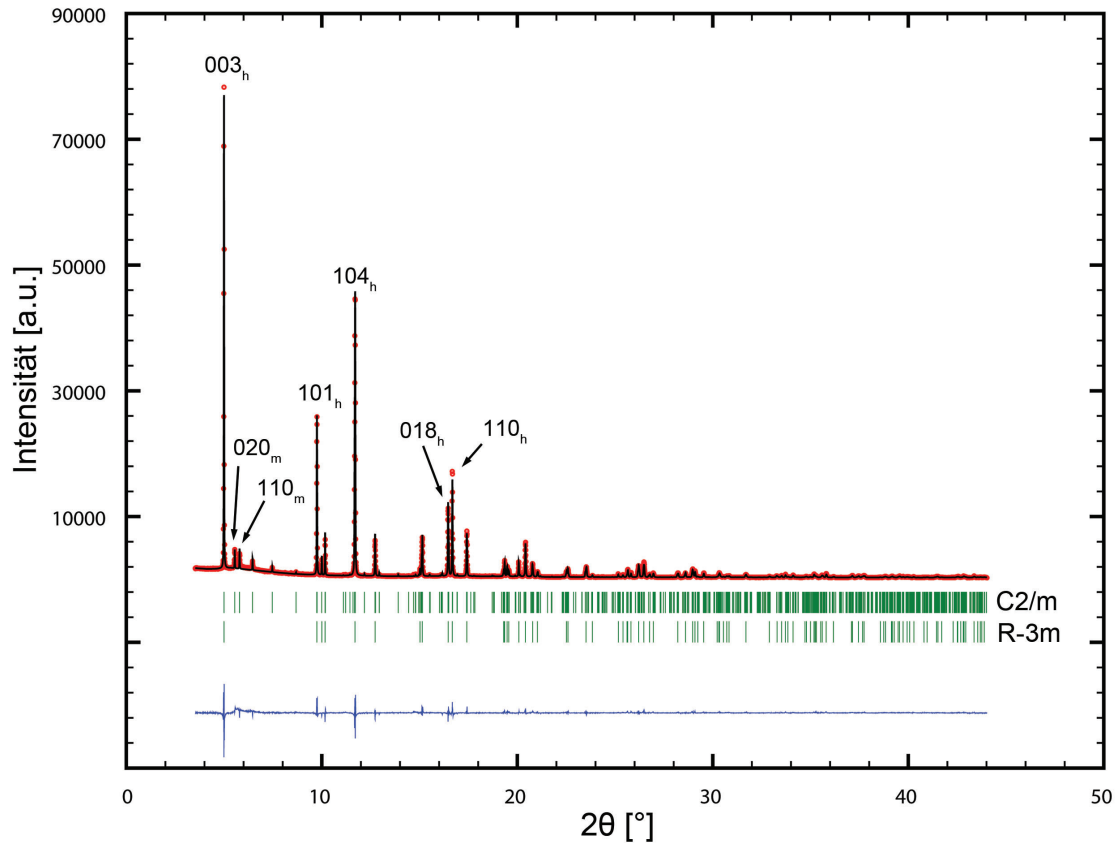


ABBILDUNG 4.33: Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP55-1.

der defektfrei gestapelten $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Übergangsmetalllagen (= Domänendicke) zu quantifizieren. Die im Winkelbereich $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ befindlichen Reflexe werden zu diesem Zweck im SRD-Simulationsteil (Abschnitt 4.2.4) mit dem Programm DIFFaX von Treacy et al. gesondert ausgewertet [99]. Aus dem Reflexprofil im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ -Winkelbereich lässt sich aber auch rein qualitativ Information über die Mikrostruktur ableiten (siehe Abbildung 4.40 a). Die Reflexe lassen sich als Überlagerung von zwei verschiedenen Beugungseffekten erklären, wie es Boulineau et al. für reines Li_2MnO_3 beschrieben haben [35]. Die scharfen C2/m-Reflexe (020_m , 110_m und $\bar{1}11_m$) ergeben sich durch größere defektfreie gestapelte C2/m-Volumina, während die überlagerte, asymmetrische Reflexform von 020_m und 110_m durch Volumina mit hoher Anzahl von zweidimensionalen Defekten in Stapelrichtung verursacht werden. Dabei zeigt CP55-1 aufgrund der monoklinen Blöcke die schärfsten C2/m-Reflexe aller untersuchten Aktivmaterialien. Die charakteristische SRD-Reflexprofilform entspricht dem Reflexprofil auf den $n/3$ -Positionen des zweidimensionalen SAED-Musters (Abbildung 4.16 a) projiziert auf eine Dimension. Dieses Ergebnis bestätigt, dass der für die TEM-Analyse ausgewählte CP55-1-Partikel repräsentativ für das Probenvolumen anzusehen ist. Zusätzlich existiert, mittig zwischen dem 020_m - und 110_m -, sowie dem 021_m - und 111_m -Reflex, Intensität (siehe Kennzeichnung in Abbildung 4.40 a). Diese Zwischenreflexe werden durch die in

Abbildung 4.19 gezeigt Überstruktur erzeugt. Die DIFFaX-Simulation mit der entsprechenden Überstruktur in Abbildung 4.40 f) bestätigt das.

Die aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Parameter für alle untersuchten pristi-

Pulver	R_{wp}	R_{Bragg}	C2/m	R_{Bragg}	$R\bar{3}m$
CP55-1	9,28	12,8		6,54	
MS55	6,42	11,9		6,45	
CP55-2	10,3	12,5		8,17	
CP37	10,5	9,71		7,09	
CP73	16,1	14,4		9,80	

TABELLE 4.7: R-Gütefaktoren der Rietveldverfeinerungen der pristinen Pulverproben.

nen Materialien sind in Abbildung 4.34 grafisch aufgetragen. Die a_m , b_m und c_m Gitterkonstanten für die C2/m-Phase der CP55-1-Probe liegen bei mittleren Werten im Vergleich mit den übrigen Proben, sie besitzt jedoch den größten β_m -Winkel. Über den Lithium/Mangan-Platzwechsel wurde $Li_{2b} \approx 58\%$ zugewiesen. Für eine ideale Li_2MnO_3 -Struktur liegt der Wert von Li_{2b} bei 100 %, da über den Partikel gemittelt die Translationssymmetrie der $LiMn_6$ -Elemente langreichweitig vorhanden ist. Ein niedriger Wert für Li_{2b} bedeutet, dass über den Partikel gemittelt die Translationssymmetrie der $LiMn_6$ -Strukturelemente gestört ist. Ein Wert nahe den 100 % für Lithium auf dem 2b-Platz sollte dementsprechend mit großen Li_2MnO_3 -Domänen korrelieren in denen die Translationssymmetrie über weite Bereiche gewährleistet ist und ein niedriger Wert impliziert eine stetige Unterbrechung der $LiMn_6$ -Ordnung, wie sie zum Beispiel in der feinen Domänenverteilung im Nanokomposit vorliegt. Ein Li_{2b} -Wert von lediglich 33,33 % entspricht dabei dem Grenzwert der vollständigen Auflösung der $LiMn_6$ -Honigwabenstruktur und kann demnach auch über eine $R\bar{3}m$ -Struktur mit einer statistischen Verteilung von Lithium und Mangan auf der Übergangsmetalllage beschrieben werden. Tatsächlich zeigt CP55-1 im Vergleich zu den anderen Proben den höchsten Lithium-Anteil auf dem 2b-Platz. Dies ist auf den hohen Volumenanteil der monoklinen Blöcke zurückzuführen, in denen die C2/m-Symmetrie über weite Bereiche gewährleistet ist.

Ein Vergleich der $R\bar{3}m$ - mit der C2/m-Metrik soll hier als Abschätzung verwendet werden, wie fein die beiden Komponenten innerhalb des Nanokomposits verteilt sind. Der Ansatz ist: je feiner die beiden Komponenten im ccp-O-Gitter verteilt sind, desto stärker gleichen sich deren Metriken an. Dafür wurde aus den verfeinerten $R\bar{3}m$ -Gitterparametern die Metrik für eine theoretische C2/m-Phase berechnet und die Differenz mit den verfeinerten Gitterparametern der C2/m-Phase gebildet. Die Differenzen sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Dabei geben die Differenzen Δa_m und Δb_m Fehlanpassungen entlang der Schichten an, während Δc_m Unterschiede im Schichtabstand hervorhebt. In die Differenz des β_m -Winkels gehen beide Fehlanpassungen (in der a_m/b_b -Ebene und im Schichtabstand) ein und der Parameter ist somit der aussagekräftigste Indikator für Unterschiede zwischen der $R\bar{3}m$ - und der C2/m-Metrik. Die Δa_m -, Δb_m - und Δc_m -Werte

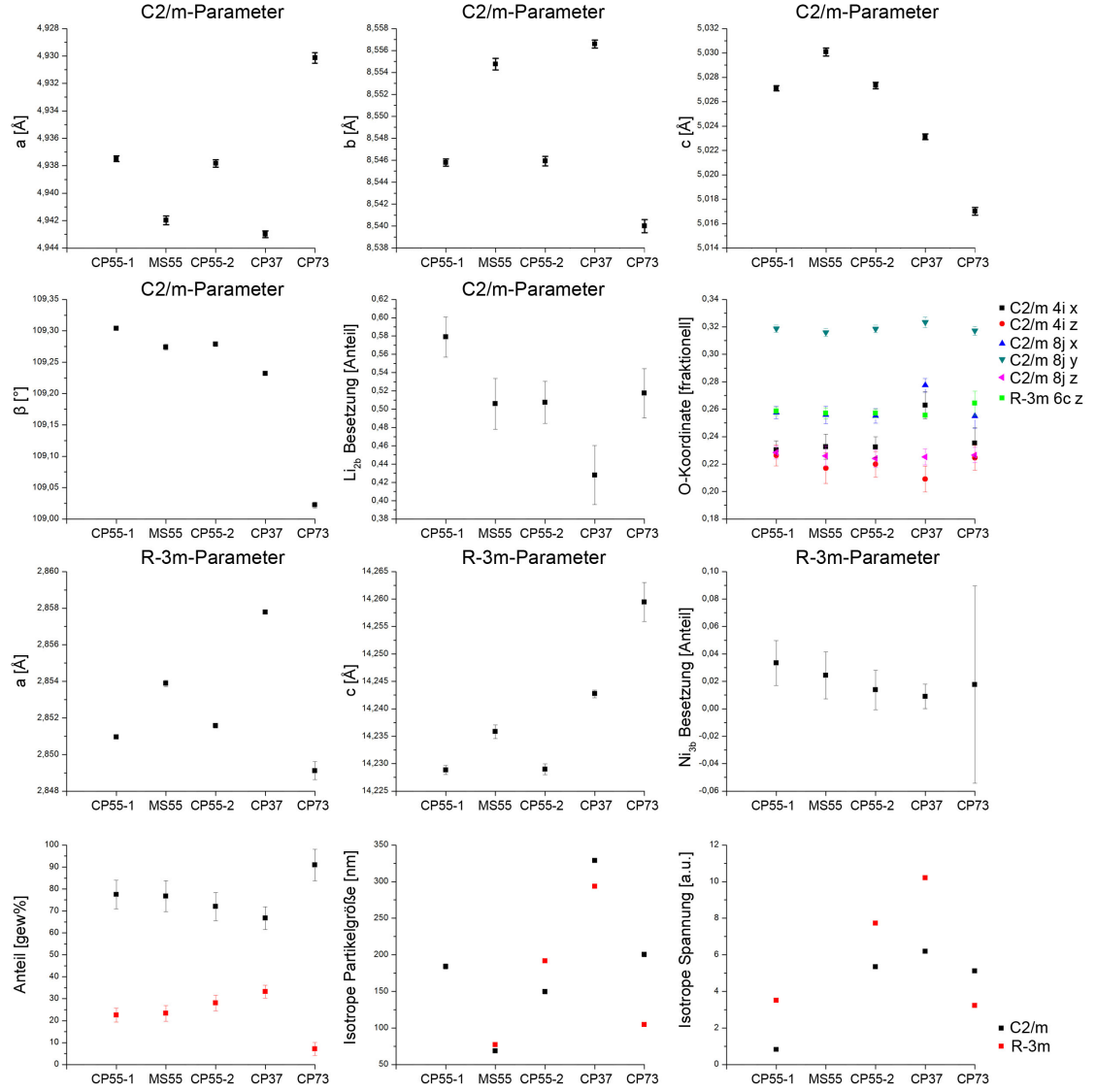


ABBILDUNG 4.34: Grafische Darstellung der aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Parameter.

Δ	CP55-1	MS55	CP55-2	CP37	CP73
Δa	-0,001	-0,001	-0,001	-0,007	-0,005
Δb	-0,007	-0,007	-0,009	-0,017	-0,007
Δc	0,007	0,007	0,007	-0,003	-0,013
$\Delta \beta$	0,165	0,126	0,136	0,068	-0,067

TABELLE 4.8: Differenzen zwischen der Metrik der $R\bar{3}m$ - und der $C2/m$ -Phase aus der Rietveldverfeinerung.

für CP55-1 sind denen der anderen Proben mit $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,5\text{NCM}$ Zusammensetzung vergleichbar. Der $\Delta\beta_m$ -Wert ist jedoch für CP55-1 am größten, für MS55 am kleinsten und für CP55-2 ergibt sich ein Wert zwischen $\Delta\beta_m$ von CP55-1 und MS55. Das bestätigt den aufgrund der TEM-Ergebnisse prognostizierbaren Trend mit dem kleinsten $\Delta\beta_m$ -Wert für MS55 (feine Verteilung sehr kleiner Li_2MnO_3 -Domänen) über CP55-2 mit einem mittleren $\Delta\beta_m$ -Wert (gleichmäßig verteilte, größere Li_2MnO_3 -Domänen)

zu CP55-1 mit dem größten $\Delta\beta_m$ -Wert (aufgrund der monoklinen Blöcke). Aus den Metrikdifferenzen der beiden übrigen Zusammensetzungen 0,3Li₂MnO₃:0,7NCM und 0,7Li₂MnO₃:0,3NCM kann kein Trend abgeleitet werden, weshalb diese Form der Auswertung nur für Proben mit identischer Zusammensetzung gültig zu sein scheint.

Die in Abbildung 4.34 verfeinerten Parameter für die R $\bar{3}$ m-Phase liegen in einem Vergleichbaren Bereich zu reinen Schichtstrukturen [2]. Der Phasenanteil von Li₂MnO₃ ist mit $77,0 \pm 6,5$ gew % relativ hoch angegeben, ausgehend von der Stöchiometrie beträgt er lediglich 55 gew %. Das kann einerseits mit der starken Überlappung der besonders intensiven Reflexe von beiden Phasen zusammen hängen, wodurch eine akkurate Gewichtung der Reflexanteile erschwert ist. Andererseits bedeutet der hohe verfeinerte Lithium/Mangan-Austausch, dass die Überstruktur nur schwach ausgeprägt ist und die Kationenverteilung der R $\bar{3}$ m-Phase ähnlich ist, wodurch die Gewichtung der Phasenanteile möglicherweise verzerrt wird. Der Parameter für isotrope Kristallitgröße der R $\bar{3}$ m-Phase wurde zwar zur Verfeinerung freigegeben, es wurde allerdings eine Größe von unendlich berechnet, obwohl über die TEM-Analyse eine endliche Größe ermittelt wurde. Wie zuvor erwähnt, besitzt der verfeinerte Parameter für die Kristallitgröße, aufgrund des an dieser Stelle für die Rietveldverfeinerung verwendeten unzureichenden Strukturmodells, keine physikalische Grundlage und die Ergebnisse zur Partikelgröße werden nicht weiter besprochen. Insgesamt finden sich anhand der SRD-Analyse drei Indizien dafür, dass für CP55-1 die größten Li₂MnO₃-Domänen vorliegen, nämlich die schärfsten C2/m-Reflexe im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ Winkelbereich, die höchste Li_{2b}-Besetzung und der größte $\Delta\beta$ -Wert.

SRD-Strukturanalyse von MS55

In Abbildung 4.35 ist das Synchrotron-Diffraktogramm des MS55-Pulvers mit dem entsprechenden simulierten Diffraktogramm aus der Rietveldverfeinerung dargestellt. Der Differenzplot zeigt die größte Abweichung am 003_h-Reflex, die übrigen Reflexe werden durch das der Rietveldverfeinerung zugrunde liegende Modell besser beschrieben als für CP55-1. Das äußert sich auch in dem geringeren R_{wp} -Wert (vergleiche Tabelle 4.7). Die qualitative Betrachtung des $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ Winkelbereichs (siehe 4.40 b) zeigt stark verbreiterte C2/m-Überstrukturreflexe. Der 021_m- und 111_m-Reflex ist im Gegensatz zu den anderen Proben nicht mehr detektierbar. Die enorme Reflexverbreiterung deutet auf sehr dünne C2/m-Domänen beziehungsweise deren sehr feine Verteilung im Komposit hin. Dieser Befund spiegelt sich auch in dem niedrigen Li_{2b}-Anteil von lediglich 50 % und dem kleinsten Wert für $\Delta\beta$ wider (siehe Abbildung 4.34 und Tabelle 4.8). Auch hier entspricht das charakteristische Profil der C2/m-Überstrukturreflexe im SRD dem zweidimensionalen SAED-Muster des MS55-Partikels in Abbildung 4.20 b) projiziert auf

eine Dimension. Der in der TEM-Analyse gezeigte MS55-Partikel ist somit als repräsentativ für das Probenvolumen anzusehen.

Die übrigen Parameter aus der Rietveldverfeinerung zeigen ähnliche Werte, wie sie für

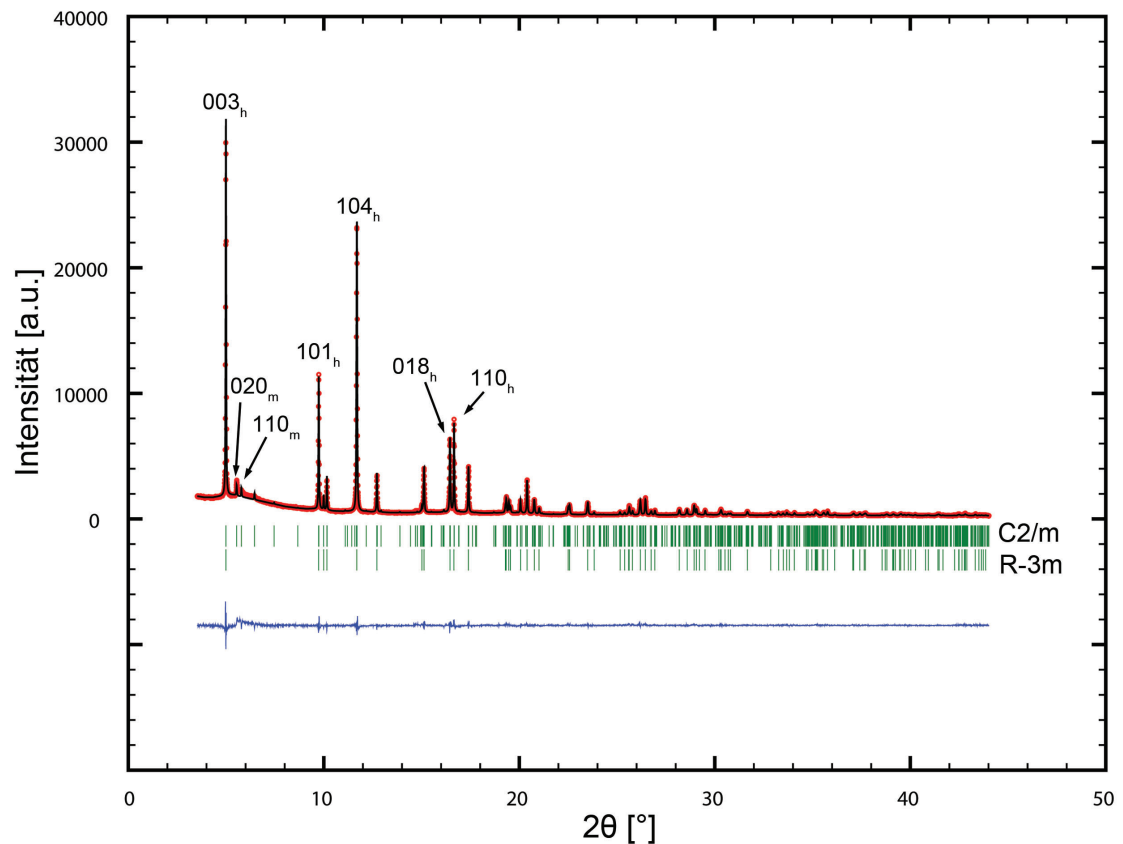


ABBILDUNG 4.35: Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von MS55.

das CP55-1 Material ermittelt wurden. Genau wie für CP55-1 ist eine zuverlässige Bestimmung der Phasenanteile nicht möglich. Die Werte für isotrope Spannung konnten nicht verfeinert werden, obwohl aufgrund des Kompositaufbaus Verspannungen zwischen den $R\bar{3}m$ - und $C2/m$ -Domänen zu erwarten sind. Auch konnte die TEM-Zwillingsanalyse Gitterverspannungen direkt visualisieren. Das bestätigt, dass nicht nur der Parameter für die isotrope Kristallitgröße sondern auch der Parameter, der die isotrope Gitterdehnung beschreibt, für Li-reiche Nanokomposite keine physikalische Grundlage besitzt. Die verfeinerten Werte für isotrope Kristallitgröße und Gitterdehnung für die übrigen Proben sind zwar in Abbildung 4.34 durchgehend mit aufgeführt, werden aber im weiteren Verlauf aufgrund der fehlenden physikalischen Grundlage nicht mehr besprochen.

SRD-Strukturanalyse von CP55-2

Abbildung 4.36 zeigt das experimentelle Synchrotron-Diffraktogramm mit dem simulierten Diffraktogramm aus der Rietveldverfeinerung. Der Differenzplot zeigt die stärksten

Abweichungen in den gekennzeichneten Reflexen. Qualitativ ist das Diffraktogramm mit

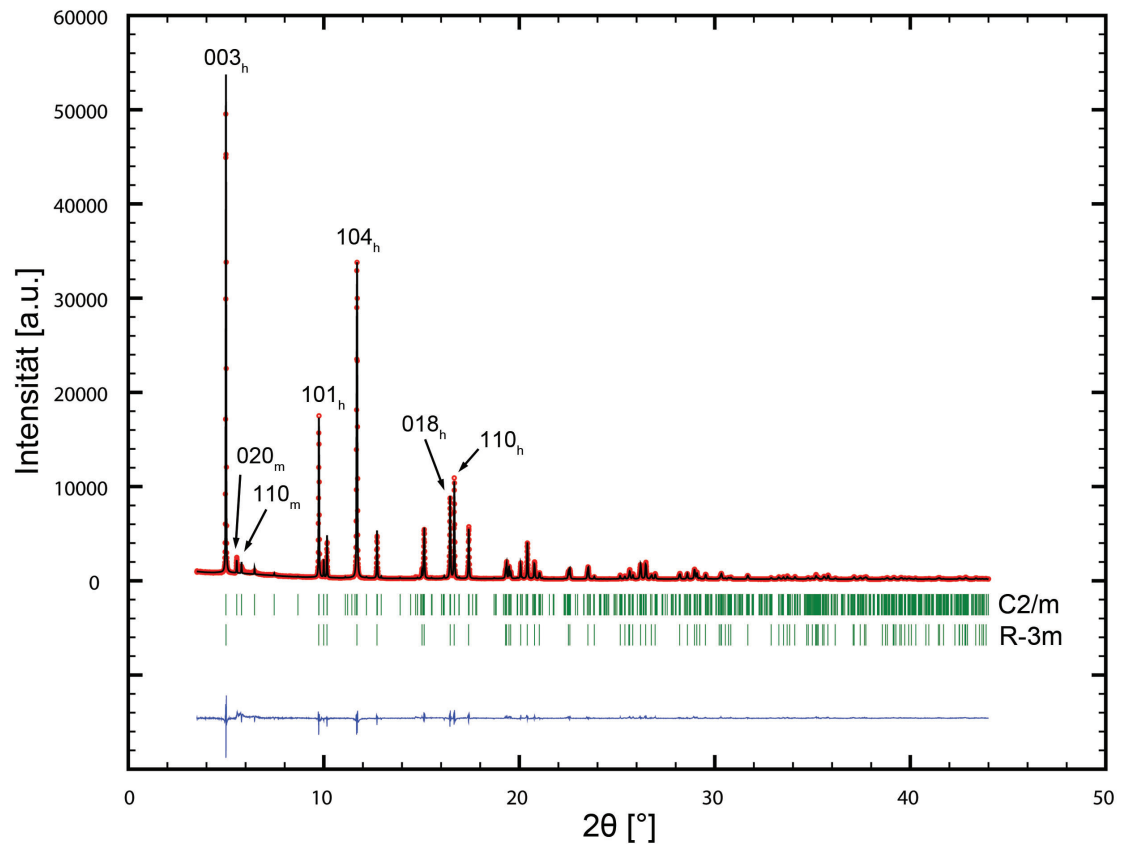


ABBILDUNG 4.36: Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP55-2.

dem des CP55-1- und MS55-Pulvers zu vergleichen. Deutliche Unterschiede zeigen sich in den verbreiterten C2/m-Reflexen (siehe 4.40 c). Im Vergleich mit den beiden anderen Pulvern identischer Zusammensetzung sind die C2/m-Reflexe deutlich schärfer als für das MS55-Pulver, jedoch wesentlich breiter als für die CP55-1-Probe.

Das Profil der C2/m-Reflexe im SRD ist vergleichbar mit denen im zweidimensionalen SAED-Muster und bestätigt, dass die in Abbildung 4.22 gezeigte TEM-Analyse repräsentativ für das Probenvolumen ist. Aufgrund der C2/m-Reflexprofilform im SRD ist eine Li_2MnO_3 -Domänendicke zwischen der von MS55 und CP55-1 zu erwarten. Der $\Delta\beta_m$ -Wert ist deutlich näher an dem von MS55 als an dem von CP55-1 (siehe Tabelle 4.5), weshalb eine Domänendicke größer MS55 aber deutlich kleiner als in CP55-1 erwartet werden kann. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den abgeschätzten Domänendicken aus der TEM-Analyse und wird auch durch die in Abschnitt 4.2.4 gezeigte Quantifizierung der Domänendicke über DIFFaX-Simulationen bestätigt. Der Li_{2b} -Wert von CP55-2 ist nahezu identisch zu dem von MS55, obwohl in CP55-2 der TEM-Analyse zufolge eine gröbere Nanokompositstruktur vorliegt. Möglicherweise kommt es unterhalb einer bestimmten Li_2MnO_3 -Domänengröße zu einer Sättigung des Li_{2b} -Wertes bei

circa 50 %. Die übrigen Parameter aus der Rietveldverfeinerung zeigen relativ zu den verfeinerten Parametern der anderen Proben keine Auffälligkeit.

SRD-Strukturanalyse von CP37

Abbildung 4.37 zeigt das Ergebnis der Rietveldverfeinerung an das Synchrotron-Diffraktogramm des CP37-Pulvers. Auch für diese Zusammensetzung zeigen sich die größten Abweichungen im Differenzplot an den gekennzeichneten Reflexen. Qualitativ betrachtet liegt der Unterschied zu den Diffraktogrammen der Materialien mit der 55-Zusammensetzung maßgeblich im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ -Bereich. Die Intensität der C2/m-Reflexe ist aufgrund des geringeren Anteils an Li_2MnO_3 im Komposit erwartungsgemäß schwächer. Es zeigt sich aber auch eine veränderte Intensitätsverteilung im 018_h - und 110_h -Reflex. Die Reflexverbreiterung der C2/m-Reflexe ist ähnlich dem CP55-2-Material, also stark verbreitert aber diskret, weshalb eine ähnliche Domänenendicke angenommen werden kann.

Die Übereinstimmung der SRD- und SAED-Reflexprofile bestätigt, dass der in der TEM-Analyse gezeigte CP37-Partikel für das Probenvolumen repräsentativ ist. Ein Vergleich des $\Delta\beta_m$ -Werts und der Li_{2b} -Besetzungszahl mit den anderen untersuchten Aktivmaterialien ist hier aufgrund des Unterschieds in der Stöchiometrie nicht zulässig. Der niedrige Wert von $\text{Li}_{2b} \approx 42\%$ zeigt jedoch, dass die Translationssymmetrie der LiMn_6 -Strukturelemente über den Partikel gemittelt stark gestört ist. Dies ist nicht weiter überraschend, schließlich ist die Li_2MnO_3 -Komponente aufgrund des hohen NCM-Anteils im Komposit stark verdünnt.

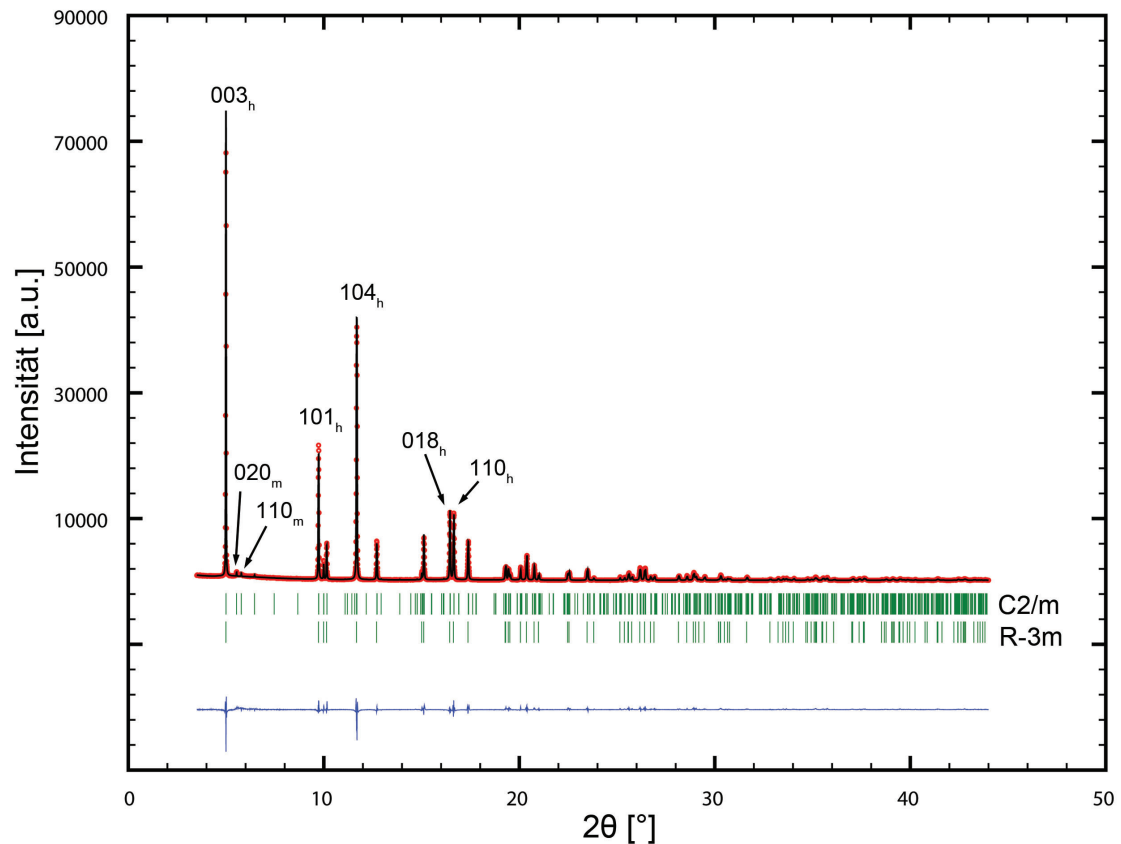


ABBILDUNG 4.37: Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP37.

Im Vergleich zeigen die verfeinerten C2/m-Gitterparameter keine besonderen Abweichungen zu CP55-1, MS55 und CP55-2. Auffällig ist allerdings, dass die Sauerstoff-Atomkoordinaten deutlich verschoben sind. Die Gittermetrik der $R\bar{3}m$ -Phase besitzt die längste a_h -Achse von allen gemessenen Proben. Auch für diese Zusammensetzung wird der C2/m-Phasenanteil durch die Rietveldverfeinerung mit circa $67,0 \pm 5,2$ gew % deutlich zu hoch angegeben, auch wenn man den angegebenen Fehler in die Betrachtung mit einbezieht. Der Stöchiometrie entsprechend liegt er lediglich bei 34 gew %. Hier scheint besonders der hohe verfeinerte Lithium/Mangan-Austausch in der C2/m-Phase die Gewichtung der Phasenanteile zu verzerren.

SRD-Strukturanalyse von CP73

Abbildung 4.38 zeigt das experimentelle Synchrotron-Diffraktogramm von CP73 und das entsprechende simulierte Diffraktogramm aus der Rietveldverfeinerung. Im Gegensatz zu den übrigen Zusammensetzungen liegt hier im pristinen Material neben C2/m und $R\bar{3}m$ noch eine spinellartige Phase mit $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie vor. Die zusätzliche Komponente ist an der leichten Schulter an der Basis des 003_h -Reflexes, verursacht durch den

111_c-Reflex, zu erkennen (siehe Abbildung 4.75 e). Dementsprechend wurde eine drei-Phasen Verfeinerung mit einem Spinell der Zusammensetzung LiMn₂O₄ durchgeführt. Gitter und Basis für einen LiMn₂O₄ Spinell nach Levi et al. ist in Tabelle 4.9 aufgelistet [100]. Die Fd $\bar{3}$ m-Parameter aus der Verfeinerung sind in Abbildung 4.34 nicht mit

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z	Besetzung
Li	8a	1/8	1/8	1/8	1
Mn	16d	0	0	1/2	1
O	32e	0	0	0.260	1

TABELLE 4.9: Basis der Spinell Struktur mit Fd $\bar{3}$ m-Symmetrie. $a_h = 8,215 \text{ \AA}$ nach Levi et al. [100].

aufgeführt. Der Phase wurde lediglich ein Anteil von $1,88 \pm 0,69 \text{ gew \%}$ zugewiesen und der extrem hohe R_{Bragg} -Wert von 24,4 zeigt, dass nur ein geringer Anteil des experimentellen Diffraktogramms über diese Strukturkomponente beschrieben werden kann. Auch die R_{Bragg} -Werte für die C2/m- und R $\bar{3}$ m-Phase sind die höchsten für alle analysierten Proben (siehe Tabelle 4.7). Die Intensität der C2/m-Überstrukturefflexe ist entsprechend des höheren Anteils der Li₂MnO₃-Komponente am intensivsten für alle gemessenen Proben. Qualitativ zeigen die C2/m-Überstrukturefflexe eine dem CP55-2 und CP37 Material ähnliche Reflexverbreiterung (siehe Abbildung 4.40 e), sie sind jedoch etwas schärfer. Aufgrund des Reflexprofils ist von dickeren Li₂MnO₃-Nanodomänen als in CP37 und CP55-2 auszugehen, was durch die TEM-Messungen und die im Anschluss gezeigten DIFFaX-Simulationen bestätigt wird.

Auch hier kann aufgrund der Übereinstimmung des SRD- und SAED-Musters erwartet werden, dass die Ergebnisse der TEM-Analyse repräsentativ für das Probenvolumen sind. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung zeigen im Vergleich mit den übrigen Proben für das CP73-Material die extremsten Werte für die Gittermetrik. Der Li₂b-Anteil und die Sauerstoff-Atomkoordinaten liegen jedoch im Mittelfeld. Allerdings fällt insbesondere der hohe Fehlerwert für Nickel auf der Lithiumlage ($0,18 \pm 7,20 \text{ \%}$) auf.

4.2.4 Quantifizierung der Li₂MnO₃-Domänengröße mit DIFFaX

Die HRTEM-Analyse gibt bereits Anhaltspunkte für die Li₂MnO₃-Domänendicke und Breite, ist aber als Methode ungeeignet eine statistisch belastbare Aussage zu liefern. Zusätzlich stellen die Ergebnisse der abbildenden Methode TEM immer eine Projektion aus sich überlagernden Informationen dar. Das mit der Methode Synchrotron-Pulverbeugung erzeugte Diffraktogramm hingegen entstammt einem sehr großen Probenvolumen und

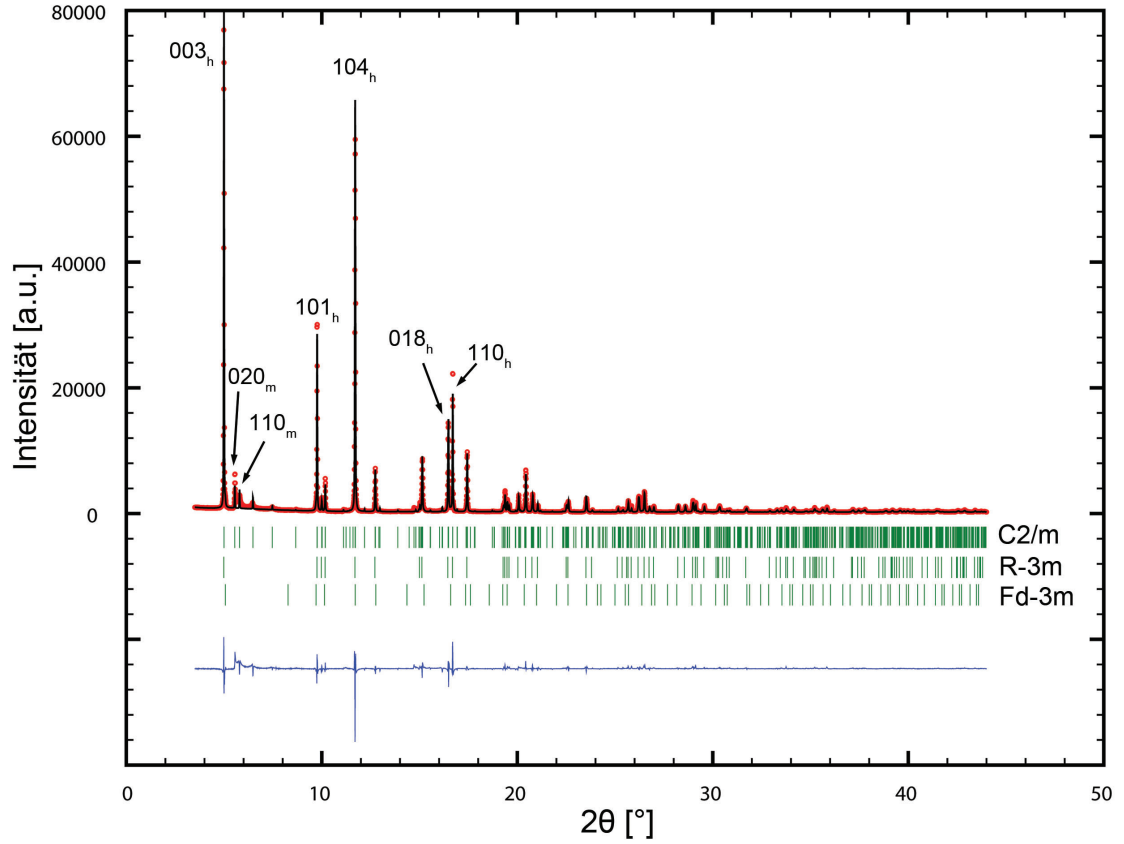


ABBILDUNG 4.38: Synchrotron-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von CP73.

liefert somit statistisch belastbare Werte. Die Auswertung der Synchrotron-Diffraktogramme mit einer Rietveldverfeinerung hat jedoch gezeigt, dass die erhaltenen Strukturparameter nur bedingt eine Aussage über den Nanokompositaufbau zulassen. Die Information über die Li_2MnO_3 -Domänenendicke, definiert als defektfrei gestapelte Li_2MnO_3 -Übergangsmetalllagen, ist jedoch in der asymmetrischen Reflexverbreiterung der C2/m-Überstruktureffekte im Winkelbereich $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ enthalten. Zur Quantifizierung der Domänenendicke und Breite wird das Programm DIFFaX von M.M.J. Treacy verwendet. [99]. Das Programm ist ursprünglich zur Simulation von Pulverdiffraktogrammen von Strukturen mit einem hohen Anteil an Stapelfehlern entwickelt worden. Es ist aber auch möglich die Nanokompositstruktur von Li-reichen Aktivmaterialien damit zu beschreiben.

Zur Modellierung von planaren Defekten mit DIFFaX muss die Ausgangsstruktur in einzelne Schichten unterteilt werden, welche dann mit beliebigen Verschiebungsvektoren relativ zu einander in c_h -Richtung gestapelt werden können. Im Falle der hier untersuchten Materialien handelt es sich um einen Komposit aus verschiedenen Strukturkomponenten, welche in ein kohärentes ccp-O-Gitter eingebettet sind. Dementsprechend wurden die in Abbildung 4.39 gezeigten Schichten definiert, wobei gemäß des Schichtcharakters eine Lithiumlage und verschiedene Übergangsmetalllagen von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$, von

NCM als Mischkristall und von NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur erstellt wurden. Das ccp-O-Gitter ist an die Übergangsmetalllage geknüpft, wird aber von den Verschiebungsvektoren nicht beeinflusst, da translationsgleiche Positionen erreicht werden. Die Metrik aller Schichten muss gleich sein und wurde dementsprechend vereinheitlicht. Um die Schichtstruktur nachzubilden wurden alternierend Lithium- und Übergangsmetalllagen gestapelt, wobei über den Verschiebungsvektor definiert wurde, welche der drei quasi-äquivalenten C2/m-Zonenachsen in dem ccp-O-Gitter vorliegt.

Zur konkreten Modellierung wurde der Anteil von NCM- und $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Über-

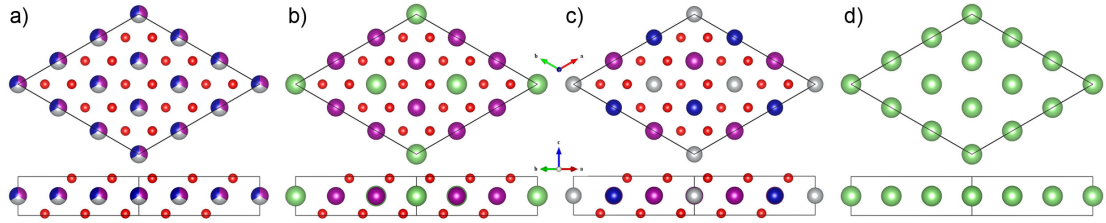


ABBILDUNG 4.39: Strukturmodelle der Schichten, die für die DIFFaX-Simulationen definiert wurden: a) NCM b) Li_2MnO_3 c) $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -NCM d) Lithium.

gangsmetallschichten entsprechend der Zusammensetzung gewählt. Der Anteil an NCM-Mischkristall zu NCM- $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur kann weder über TEM noch SRD quantifiziert werden, weshalb das gewählte Verhältnis ohne eine experimentelle Grundlage erfolgte. Der Einfluss von NCM mit $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur auf die Form des 020_m -, 110_m -, $\bar{1}11_m$ -, 021_m - und 111_m -Reflexes ist ohnehin gering, da sich die Wechselwirkung von Synchrotronstrahlung mit Nickel, Kobalt und Mangan bei der gewählten Wellenlänge nur wenig unterscheidet. So konnte Yabuuchi et al. die Überstruktur für NCM mittels Elektronenbeugung nachweisen, ohne entsprechende Intensitäten im SRD zu finden [25]. Da die simulierten C2/m-Überstrukturreflexe von der $R\bar{3}m$ -Komponente nicht signifikant beeinflusst werden, ist es prinzipiell möglich das charakteristische C2/m-Reflexprofil auch ausschließlich mit den $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Übergangsmetallschichten zu simulieren. Die NCM-Komponente wurde jedoch mit einbezogen, um ein möglichst realistisches Strukturmodell der Li-reichen NCM Nanokomposite zu erstellen.

Mit den der Zusammensetzung entsprechenden Anteilen der verschiedenen Übergangsmetalllagen wurde von DIFFaX eine per Zufallsgenerator erstellte Stapelfolge erzeugt. Dabei wurden die drei quasi-äquivalenten C2/m-Zonenachsen der Li_2MnO_3 -Phase beziehungsweise von NCM mit Überstruktur, mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die zufällige Stapelfolge eingebunden. Die über die zufällige Stapelfolge simulierten Diffraktogramme besitzen im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ -Winkelbereich ausschließlich einen stark asymmetrisch verbreiterten 020_m -Reflex ohne signifikanten 110_m -, $\bar{1}11_m$ -, 021_m - und 111_m -Reflex (nicht gezeigt). Dementsprechend kann das experimentelle Diffraktogramm nicht adäquat über eine rein zufällige Stapelfolge der beteiligten Übergangsmetallschichten erzeugt werden und es ist notwendig, einen gewissen Grad an Stapelordnung zuzulassen.

Zur Quantifizierung der Domänenendicke wurden deshalb in die zufällige Stapelfolge manuell defektfreie Stapelfolgen von $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Übergangsmetalllagen, entsprechend der drei quasi-äquivalenten Stapelfolgen, eingefügt. Als Basis für die gewählten Domänenendicken dienten die aus der HRTEM-Analyse extrahierten defektfreien C2/m-Stapelfolgen, welche dann soweit variiert wurden, bis sie die experimentelle SRD-Profilform ausreichend gut beschrieben. In DIFFaX wird allen Schichten der gleiche Durchmesser zugewiesen, welcher allerdings variiert werden kann. Die Verkleinerung des Schichtdurchmessers hat eine symmetrische Verbreiterung des 020_m - und 110_m -Reflexes zur Folge. Dementsprechend wurde eine Abschätzung der Domänenbreite dadurch erreicht, dass den unterschiedlichen Modellen auf Basis der TEM-Ergebnisse verschiedene Durchmesser zugewiesen wurden. In Tabelle 4.10 sind die für in Abbildung 4.40 gezeigten

Pulver	Zusammensetzung C2/m / NCM $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ / NCM	Durchmesser [nm]	Bereich 1 [ÜML]	Bereich 2 [ÜML]
CP55-1	0,60 / 0,20 / 0,20	330	3-11	100
MS55	0,60 / 0,35 / 0,05	100	1-5	-
CP55-2	0,60 / 0,30 / 0,10	180	5	25-35
CP37	0,40 / 0,20 / 0,40	100	3-6	15-30
CP73	0,78 / 0,15 / 0,07	420	6	35-40

TABELLE 4.10: Die für die DIFFaX-Simulation verwendeten Parameter. Die Domänenendicke ist in defektfrei gestapelten $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Übergangsmetalllagen (ÜML) angegeben.

Simulationen verwendeten Parameter zusammengefasst. Es wurde ausschließlich der $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ -Winkelbereich simuliert und das erhaltene Diffraktogramm auf den 020_m -Reflex normiert. Die Tabelle gibt zwei Dickenbereiche an (in defektfrei gestapelten $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Übergangsmetalllagen), mit denen die Reflexbreite der C2/m-Reflexe an das experimentelle Diffraktogramm angepasst wurde. Die geringe Domänenendicke von Bereich 1 erzeugt die starke asymmetrische Verbreiterung des 020_m - und 110_m -Reflexes und ist für alle Proben ähnlich. Bereich 2 beschreibt dickere Domänen und verursacht schärfere C2/m-Reflexe und ist für jede Probe charakteristisch. Das Programm DIFFaX bietet keine Option für eine Parameterverfeinerung beziehungsweise statistische Auswertung der Stapelfolgen. Dementsprechend ist die Einführung von zwei Dickenbereichen ein Hilfskonstrukt, um das der Simulation zugrundeliegende Strukturmodell einfacher beschreiben zu können. In der realen Kompositstruktur kann natürlich nicht zwischen zwei Domänen-Dickenbereichen unterschieden werden und es liegt eine Domänenendickenverteilung zwischen denen mit Bereich 1 und 2 umschriebenen Domänenendicken vor.

Für CP37, CP55-2 und CP73, in denen die Li_2MnO_3 -Domänen gleichmäßig im Komposit verteilt vorliegen, nimmt die Domänenendicke in Bereich 2 mit zunehmendem Li_2MnO_3 -Gehalt zu. Die Reflexverbreiterung dieser Materialien ist in den auf den 020_m -Reflex normierten experimentellen Synchrotron-Diffraktogrammen ähnlich und auch der definierte Dickenbereich 2 liegt in der gleichen Größenordnung. Für CP55-1, in dem es die

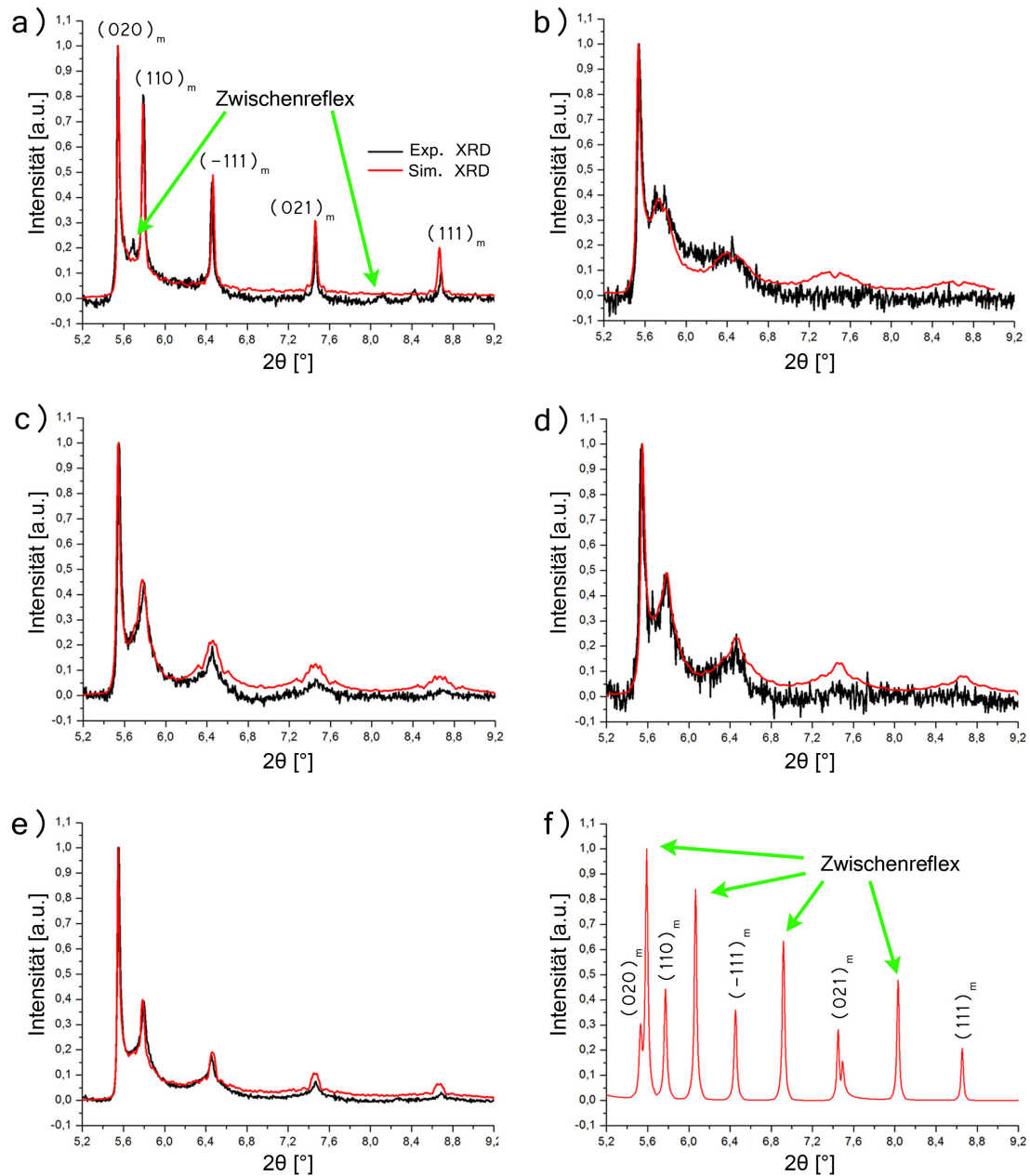


ABBILDUNG 4.40: Experimentelle Daten und DIFFaX-Simulation der C2/m-Reflexe im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ -Winkelbereich. a) CP55-1, b) MS55, c) CP55-2, d) CP37 und e) CP73. In f) ist das simulierte SRD-Muster einer defektfreien Überstruktur aus alternierenden Li_2MnO_3 - und NCM-Übergangsmetalllagen abgebildet.

größeren monoklinen Blöcke gibt, ist Dickenbereich 2 am größten. Die Domänendicke im MS55 Material ist so klein, dass kein Bereich 2 bestimmt wurde. Der in das Strukturmodell eingehende Schichtdurchmesser mit Werten von 100 nm bis 420 nm scheint im Vergleich mit den TEM-Ergebnissen zu groß auszufallen. Er spiegelt aber den Trend für den Li_2MnO_3 -Domänendurchmesser der unterschiedlichen Proben wider, wie er aus den Dunkelfeldaufnahmen und den HRTEM-Mustern der TEM-Analyse abgeleitet wurde. So ist der Durchmesser für MS55 und CP37 am kleinsten und für CP55-1 wie CP73 am größten. Die Domänenbreite für das CP55-2-Material liegt dazwischen. Die simulierten

SRD-Reflexprofile stimmen gut mit dem experimentellen Diffraktogramm überein. Lediglich für das MS55-Pulver gibt es größere Abweichungen.

Die HRTEM-Ergebnisse legen für MS55 ein Strukturmodell mit statistisch verteilten C2/m-Übergangsmetalllagen ohne jegliche Translationssymmetrie in c_h -Richtung nahe. Ein solches Modell erzeugt jedoch, wie zuvor erwähnt, ausschließlich einen stark verbreiterten 020_m -Reflex ohne jegliche Intensität für den 110_m -Reflex. Abbildung 4.40 a) zeigt, dass die Simulation mit Domänenendicken von 1-5 Übergangsmetalllagen zu einer guten Anpassung des 020_m - und 110_m -Reflexes führt, aber zu einer Überbewertung der übrigen C2/m-Reflexe in dem Winkelbereich. Trotz zahlreicher Versuche die Domänen Dicke anzupassen, konnte kein besseres Strukturmodell erstellt werden. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die tatsächliche Domänenendicke in MS55 geringer ist, als in Bereich 1 angegeben.

In Abbildung 4.40 f) ist die Simulation der Zwischenreflexe, welche für das CP55-1-Material detektiert wurden, dargestellt. Hierfür wurde, nach den in Abbildung 4.19 gezeigten Ergebnissen, ein Modell mit einer defektfreien Stapelfolge aus alternierenden $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Übergangsmetalllagen in $[\bar{1}\bar{1}0]_m$ -Orientierung und NCM-Übergangsmetalllagen verwendet. Auch wenn das experimentelle Diffraktogramm nicht alle Reflexe zeigt, unterstützt die Simulation die Annahme, dass die in der TEM-Analyse gefundene Stapelfolge die Ursache für die entsprechenden Zwischenreflexe ist.

4.2.5 Zusammenfassung der Strukturanalyse der pristinen Materialien

Die wichtigsten Ergebnisse der TEM-Analyse bezüglich Domänenbreite und Dicke sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Abbildung 4.41 stellt die Unterschiede zwischen den untersuchten Nanokompositstrukturen noch einmal grafisch dar und wurde aus einer Kombination der TEM- und SRD-Ergebnisse erstellt. Für CP55-1 wurde Nickel und Kobalt innerhalb der monoklinen Blöcke nachgewiesen. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass auch die plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Domänen im Nanokomposit Nickel und Kobalt integrieren können.

Obwohl die Methode Synchrotron-Pulverbeugung statistisch belastbare Werte liefert, ist ein Nachteil dieser Methode, dass die Standardprogramme zur Rietveldverfeinerung, wie das in dieser Arbeit verwendete Fullprof, solch komplexe Systeme wie die der Li-reichen NCM Nanokomposite nicht realistisch modellieren können. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass auf Basis der verfeinerten Parameter Aussagen über den Kompositaufbau möglich sind. Über einen Vergleich der Gitterparameter von C2/m und $\text{R}\bar{3}\text{m}$ kann abgeschätzt werden, wie gut verteilt die beiden Phasen im Komposit vorliegen. Aussagen diesbezüglich sind allerdings auf verschiedene Proben mit identischer Zusammensetzung beschränkt. Der verfeinerte Li_{2b} -Anteil hilft eine Aussage darüber zu treffen, wie gestört

Material	Domänenendicke	Domänenbreite	Besonderheit
CP55-1	1-11 ÜML (Komposit) 5 nm bis 80 nm (mon. Block)	klein (Komposit) sehr groß (mon. Block)	Entmischt in Komposit und monokline Blöcke mit Ni und Co Anteil
MS55	1-5 ÜML	sehr klein	
CP55-2	1-35 ÜML	mittel	
CP37	1-30 ÜML	klein	C2/m Domänenendicke möglicherweise mit NCM $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ Beteiligung
CP73	1-40 ÜML	sehr groß	

TABELLE 4.11: Zusammenfassung der Compositeigenschaften der unterschiedlichen Materialien. Die Domänenendicke ist definiert als defektfrei gestapelte C2/m-Ordnung und ist in Übergangsmetallagen (ÜML) angegeben. Domänenbreite „sehr groß“ entspricht der vollständigen Ausdehnung des Partikels in a_h/b_h -Richtung.

die Translationssymmetrie der LiMn_6 -Strukturelemente in der Li_2MnO_3 -Komponente ist.

Die zuverlässigste Information über die Nanostruktur beinhalten die C2/m-Reflexe im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ -Winkelbereich des Synchrotron-Diffraktogramms. Ein rein qualitativer Vergleich der (auf den 020_m -Reflex normierten) 020_m - und 110_m -Reflexverbreiterung ist ein wesentlich besserer Indikator für die Domänenendicke als die aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Daten. Wie an den Diffraktogrammen der fünf Proben gezeigt, gilt das bei entsprechender Normierung sogar für Materialien unterschiedlicher Zusammensetzungen. Es gilt je ausgeprägter die asymmetrische Reflexverbreiterung ist, desto dünner die defektfrei gestapelten, plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Domänen. Mit dem Programm DIFFaX kann die Li_2MnO_3 -Domänenendicke über die asymmetrische Reflexverbreiterung in den Synchrotron-Diffraktogrammen quantifiziert werden und ein Trend für die Domänenbreite abgeleitet werden. Das Programm DIFFaX kann somit als Bindeglied zwischen der lokalen Methode TEM und der statistisch belastbaren Methode SRD angesehen werden.

Den Li-reichen Nanokompositen konnte allgemein eine starke Tendenz nachgewiesen werden, Zwillinge in einem kohärenten ccp-O-Gitter auszubilden, wobei die c_h -Achsen der Zwillinge entlang alternativer Raumdiagonalen der Einheitszelle des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters orientiert sind. In der Zwillingsanalyse wurden alle theoretisch denkbaren Zwillingsorientierungen der C2/m-, $R\bar{3}m$ - und $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie für die $[100]_h$ - und $[1\bar{1}0]_h$ -Hauptorientierung beschrieben. Das wichtigste Ergebnis der Zwillingsanalyse ist, dass eine Überlagerung der $R\bar{3}m$ -Matrix mit den Schichtstruktur-Zwillingsorientierungen zu SAED- und HRTEM-Mustern führt, die denen einer spinellartigen Komponente stark ähneln. Nur in speziellen Fällen ist es möglich, die Komponenten eindeutig zu unterscheiden sind. Die Einbettung einer Zwillingsorientierungen in eine Matrix-Schichtstruktur führt zu Gitterverspannungen, wobei sich die $R\bar{3}m$ -Metrik der

Haupt- und Zwillingsorientierung gegenseitig weiten und verzerren.

Die Nanostruktur des CP55-1 Materials ist die interessanteste, da es neben Volumina mit Kompositaufbau und Volumina mit streng monokliner $C2/m$ -Ordnung mit einem signifikanten Nickel- und Kobalt-Anteil zusätzlich noch Volumina mit einer Überstruktur aus alternierenden Li_2MnO_3 - und NCM-Übergangsmetalllagen zeigt.

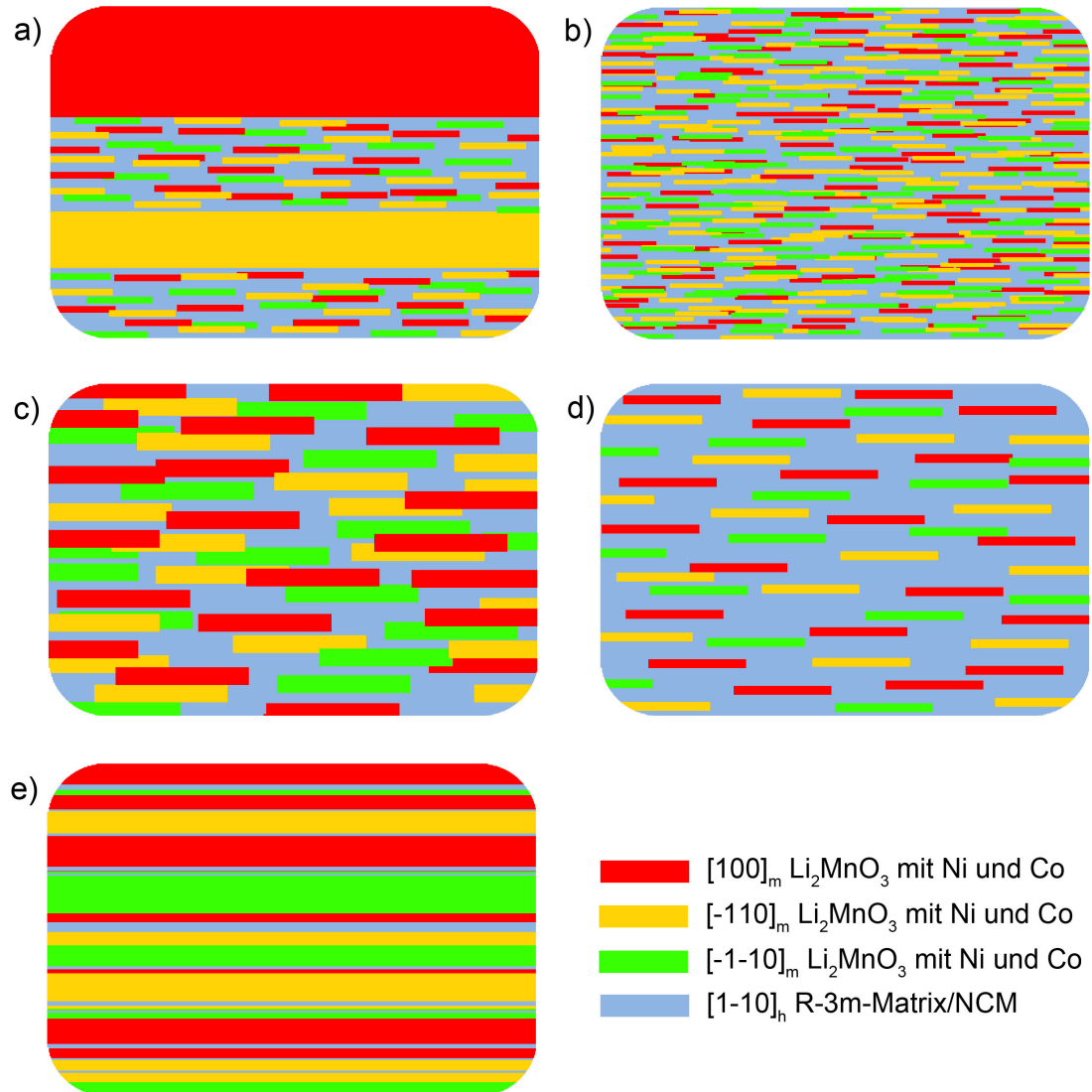


ABBILDUNG 4.41: Grafische Darstellung der Nanokompositstrukturen. Innerhalb der $R\bar{3}m$ -Matrix/NCM-Komponente bilden sich Li_2MnO_3 -Domänen mit unterschiedlicher quasi-äquivalenter Orientierung aus. a) CP55-1 mit den beiden Beiträgen aus Nanokomposit und monoklinen Blöcken, b) MS55 als Nanokomposit mit extrem feiner und gleichmäßiger Verteilung von sehr kleinen Li_2MnO_3 -Plättchen, c) CP55-2 mit gleichmäßiger Verteilung von Li_2MnO_3 -Plättchen mittlerer Größe, d) CP37 mit gleichmäßig verteilten Li_2MnO_3 -Plättchen mit geringer Dicke und Breite und e) CP73 mit dicken Li_2MnO_3 -Plättchen mit großer Breite.

4.2.6 Korrelation der pristinen Nanokompositstruktur mit den elektrochemischen Eigenschaften des ersten Zyklus

Da alle experimentellen Knopfzellen bis auf das Kathodenmaterial identisch aufgebaut waren, werden die Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften direkt auf Unterschiede im Nanokompositaufbau der verschiedenen Li-reichen NCM Aktivmaterialien zurückgeführt.

Die TEM-Analyse hat jedoch gezeigt, dass die Partikelgröße, welche auch einen entscheidenden Einfluss auf die Zyklierbarkeit nimmt, für die verschiedenen Aktivmaterialien nicht identisch ist. Es gilt, je größer der Partikel, desto schlechter die elektrochemischen Eigenschaften aufgrund längerer Diffusionspfade für das Lithium beziehungsweise für die Elektronenmigration [36, 101]. Tatsächlich besitzt MS55 die höchste Entladekapazität bei kleinster Partikelgröße und CP55-1 die geringste Entladekapazität bei größter Partikelgröße. Allerdings sollte sich die Partikelgröße, wie bei den von Yu et al. gezeigten Daten [36], auch deutlich auf die Ladekapazitäten auswirken. Hier ist der Trend jedoch umgekehrt, CP55-1 besitzt eine größere Ladekapazität im ersten Zyklus als MS55. Für die verschiedenen Proben wurden gemittelte Partikelgrößen im Bereich von 158 nm bis 350 nm detektiert, was generell als klein zu betrachten ist, weshalb der Lithium- beziehungsweise Elektronentransport ins Partikelvolumen im weiteren Verlauf nicht als limitierender Faktor angesehen wird.

Für die drei Materialien mit der identischen Zusammensetzung $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,5\text{NCM}$ konnten große Unterschiede in der pristinen Nanokompositstruktur, sowie in den elektrochemischen Eigenschaften des Formierzyklus nachgewiesen werden. In MS55 sind die Li_2MnO_3 -Nanodomänen am dünnsten und haben den kleinsten Durchmesser. Gleichzeitig ist die anomale Kapazität basierend auf redoxaktivem Sauerstoff für dieses Material am höchsten. CP55-2 hat etwas dickere Li_2MnO_3 -Nanodomänen mit deutlich größerem Durchmesser und zeigt eine moderate anomale Kapazität, aber auch einen deutlichen irreversiblen Kapazitätsverlust, der in dieser Arbeit mit irreversiblen Sauerstoffverlust verknüpft wurde. Das CP55-1-Material besteht im Grunde aus zwei verschiedenen, sich strukturell deutlich unterscheidenden Volumenbeiträgen, die nebeneinander in den selben Partikeln vorliegen. Zum einen existieren die monoklinen Blöcke mit dem defektfreien C2/m-Aufbau und zum anderen Nanokompositvolumina, in welchen die plättchenförmigen Li_2MnO_3 - und NCM-Nanodomänen gleichmäßig verteilt vorliegen (ähnlich MS55 und CP55-2). Weil für MS55 ein geringer irreversibler Kapazitätsverlust im Formierzyklus nachgewiesen wurde, wird der hohe irreversible Sauerstoffverlust in CP55-1 den monoklinen Blöcken zugewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die reversible Redoxaktivität von Sauerstoff beziehungsweise der irreversible Sauerstoffverlust im Formierzyklus vom jeweiligen Nanokompositaufbau abhängig ist und demnach eine Compositeigenschaft darstellt.

Kombiniert man die Resultate der elektrochemischen Untersuchung mit den Ergebnissen der Strukturanalyse kommt man zu dem Schluss, dass eine gleichmäßige Verteilung von plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Nanodomänen mit möglichst kleinem Durchmesser und Dicke zum geringsten irreversiblen Kapazitätsverlust und der stärksten reversiblen Beteiligung der Li_2MnO_3 -Komponente an der elektrochemischen Reaktion führt. Volumina mit defektfreier C2/m-Ordnung, wie die monoklinen Blöcke in CP55-1, führen zu einer deutlich geringeren Entladekapazität und hohem Sauerstoffverlust im Formierzyklus.

CP37, CP55-2 und CP73 besitzen eine ähnliche Nanostruktur, aber eine unterschiedliche Zusammensetzung. Hier kann nachgewiesen werden, dass die elektrochemischen Eigenschaften durch die Komponente dominiert werden, welche in der Zusammensetzung überwiegt. CP37 zeigt die geringe Stabilität von reinem NCM bei hohen Spannungen und CP73 eine ähnlich schlechte Aktivierbarkeit wie reines Li_2MnO_3 .

Die Auswertung zeigt, dass die elektrochemischen Eigenschaften im Bereich der $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,5\text{NCM}$ -Zusammensetzung nicht als Linearkombination der elektrochemischen Eigenschaften der Einzelkomponenten zu werten sind, sondern die elektrochemische Charakteristik der Materialien mit dieser Zusammensetzung vielmehr vom Nanokompositaufbau bestimmt wird. In Tabelle 4.12 ist die Korrelation der elektrochemischen Eigenschaften mit den Struktureigenschaften des Nanokomposits und der Zusammensetzung noch einmal zusammengefasst.

Probe	Kompositaufbau			EC Eigenschaften	
	Domänen- dicke	Domänen- breite	Verteil- ung	Anomale Kapazität	irr. Kapazi- tätsverlust
CP55-1 _{mon.Block}	sehr groß	sehr groß	defektfrei	sehr gering	hoch
CP55-1 _{Nanokomp.}	klein	klein	gleichmäßig		
MS55	sehr klein	sehr klein	gleichmäßig	sehr hoch	gering
CP55-2	mittel	mittel	gleichmäßig	mittel	mittel
CP37	klein-mittel	klein	gleichmäßig	-	hoch
CP73	groß	sehr groß	gleichmäßig	klein	hoch

TABELLE 4.12: Zusammenfassung der elektrochemischen und der Nanostrukturanalyse. Domänenbreite und Dicke beziehen sich auf die plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Domänen im Nanokomposit.

4.3 Strukturanalyse der zyklisierten Proben

Von der Materialklasse der Li-reichen Schichtstrukturen ist bekannt, dass nach dem Formierzyklus die anomale Kapazität mit der Zyklenzahl rapide abnimmt und die elektrochemische Charakteristik zunehmend spinellartige Eigenschaften zeigt [56, 81]. Johnson et al. konnten nachweisen, dass die Umwandlung in eine spinellartige Komponente mit zunehmendem Mangan- beziehungsweise Li_2MnO_3 -Gehalt schneller verläuft [47]. Diese Aussagen decken sich mit den in dieser Arbeit in Abschnitt 4.1 gezeigten Daten. Die Entstehung der spinellartigen Komponente wird in der Literatur weitgehend über den sogenannten Voltage-Fade, dem Absinken des mittleren Spannungsniveaus, nachgewiesen, wobei die dazu gehörende Spinellstruktur weitgehend ununtersucht bleibt.

Boulineau und Ito et al. gehen aufgrund von SAED-Daten davon aus, dass sich die spinellartige Komponente schon im Formierzyklus bildet [59–61]. Dabei entsteht die neue Komponente in nanoskaligen Domänen mit spinellartiger Kationenverteilung innerhalb des kohärenten kubischen dicht gepackten Sauerstoffgitters [60, 102]. Allerdings gibt es auch Publikationen, die ein zwillingsartiges Netzwerk nach der Formierung von Li-reichen Aktivkeramiken beobachtet haben [37, 59]. Das ist insbesondere bei den Ergebnissen von Sathiya et al. interessant, die eine Entstehung von Zwillingsreflexen im SAED-Diffraktogramm und eine reversible Redoxaktivität von Sauerstoff für das strukturell eng verwandte $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ im Formierzyklus zeigen können [68]. Es ist also möglich, dass ein Zusammenhang zwischen reversibler Sauerstoffredoxaktivität und einer Zwillingsformierung im Formierzyklus besteht. Anhand der Zwillingsanalyse in Abschnitt 4.2.2 konnte gezeigt werden, dass eine spinell- und eine zwillingsartige Kationenkonfiguration nahezu identische Signale in der Elektronenbeugung und im HRTEM erzeugen, wenn sie mit einer $R\bar{3}m$ -Struktur überlagert werden. Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Strukturkomponenten ist demnach nur über bestimmte Zwillingsorientierungen der $C2/m$ -Symmetrie möglich (siehe Abschnitt 4.2.2). Die TEM-Analyse der Li-reichen Aktivmaterialien nach elektrochemischer Delithiierung und Lithiierung konzentriert sich aus diesem Grund auf die Unterscheidung der spinell- und der zwillingsartigen Kationenkonfiguration im ccp-O-Gitter.

In diesem Kapitel wird die TEM- und SRD-Analyse von CP55-1, MS55, CP55-2, CP37 und CP73 im formierten Zustand, nach fünf und nach 70 Zyklen vorgestellt. Der Zustand nach der Formierung wurde gewählt, um die mit dem Formierzyklus verbundenen strukturellen Veränderungen zu analysieren. Jiang et al. konnten anhand von Kernspinresonanz-Signalen (NMR) bis zum 11. Zyklus noch Lithium mit einer hexagonalen Manganumgebung, also Fragmente der LiMn_6 -Honigwabenstruktur, nachweisen [81]. Aus diesem Grund wurde der Zustand nach fünf Zyklen untersucht, um mögliche Reste der Li_2MnO_3 -Komponente nachzuweisen. Der Zustand nach 70 Zyklen wurden gewählt, weil in dem Ermüdungszustand von einer starken Präsenz der spinellartigen

Komponente auszugehen ist. Die strukturellen Eigenschaften der zyklisierten Materialien werden dann wieder mit den Veränderung der elektrochemischen Charakteristik korreliert.

4.3.1 TEM-Nanostrukturanalyse der zyklisierten Li-reichen NCM Aktivmaterialien

Es wurde versucht, von jeder Probe eine vollständige TEM-Analyse (SAED, HF, DF und HRTEM) in $[100]_h$ - und $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung zu erstellen. Das war nicht für alle Proben möglich, da die Probenqualität aufgrund von PVDF-Resten oder anderen Rückständen auf der Oberfläche für eine vollständige Analyse nicht in jedem Fall ausreichend war. Die Indizierung der SAED-Reflexe und Interpretation der HRTEM-Muster erfolgt über die im vorangegangenen Abschnitt 4.2 gezeigten JEMS- und QSTEM-Simulationen. Für die aufgeführten HRTEM-Datilausschnitte mit erhöhtem Kontrast wurde immer eine Größe von 10 nm x 10 nm gewählt, weshalb auf die Einzeichnung von Maßbalken verzichtet wurde.

TEM-Analyse von CP55-1

Formierzyklus - Abbildung 4.42 zeigt TEM-Aufnahmen von CP55-1-Partikeln nach dem Formierzyklus. Leider war die Qualität der Aktivkeramikpartikel nach dem Auswaschen aus dem Kathodenverbund schlecht. Die HF1-Aufnahme in 4.42 a) zeigt wenig Kontrast, allerdings ist in den elektronentransparenten Randbereichen Beugungskontrast mit Dimensionen im einstelligen Nanometerbereich zu erkennen. Das SAED-Diffraktogramm der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse (kleine Abbildung in Abbildung 4.42 a) zeigt neben den Hauptreflexen nur Reflexe auf den $n/2$ -Positionen, wie sie durch spinell- oder zwillingsartige Kationenkonfigurationen erzeugt werden können. Reflexe auf den $n/3$ -Positionen können nicht detektiert werden, was zeigt dass die 3x-Periodizität auf der Übergangsmetalllage und somit die LiMn_6 -Ordnung der Li_2MnO_3 -Komponente anscheinend verloren gegangen ist. Es wurden jedoch auch Partikel gefunden, die neben den $n/2$ -Reflexen noch schwache, aber scharfe Reflexe auf den $n/3$ -Positionen zeigen (Abbildung 4.42 f). Leider waren für diese Partikel weder DF noch HRTEM erfolgreich, um die Bereiche isoliert darzustellen. Wie die TEM-Analyse des 70 mal zyklisierten CP55-1 zeigen wird, können auch im hochzyklierten Zustand weiterhin Reflexe auf den $n/3$ -Positionen detektiert werden, weshalb der Grund für Abwesenheit dieser Reflexe im formierten Zustand möglicherweise auf die schlechte Probenqualität zurückzuführen ist und nicht auf den Verlust der Überstrukturelemente auf der Übergangsmetalllage. Die DF-Aufnahme in 4.42 b) ordnet den Beugungskontrast aus der HF-Aufnahme den Reflexen auf der

$n/2$ -Positionen zu, wobei die angeregten Bereiche klein und relativ gleichmäßig über den Partikel verteilt sind. Die HRTEM-Aufnahme bestätigt Bereiche mit Dimensionen im Nanometerbereich, die eine $2x$ -Periodizität aufweisen. Der HRTEM-Kontrast gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, ob es sich um eine spinell- oder zwillingsartige Kationenkonfiguration handelt, weshalb beide Strukturelemente in Betracht gezogen werden müssen. Die Analyse der elektrochemischen Eigenschaften in Abschnitt 4.1 gibt jedoch keinen Hinweis auf eine spinellartige Komponente direkt nach der Formierung. Deshalb ist davon auszugehen, dass es sich um Kationenanordnungen im ccp-O-Gitter handelt, in denen sich sehr lokal im Größenbereich von circa 5 nm Zwillingsorientierungen der $R\bar{3}m$ - und $C2/m$ -Strukturen nach den Tabelle 4.4 aufgelisteten Zonenachsen ausbilden. Ein direkter Nachweis von Zwillingsdomänen kann für CP55-1 jedoch nicht erbracht werden. In den formierten Partikeln wurden regelmäßig Risse beobachtet, wie Abbildung 4.42 d)

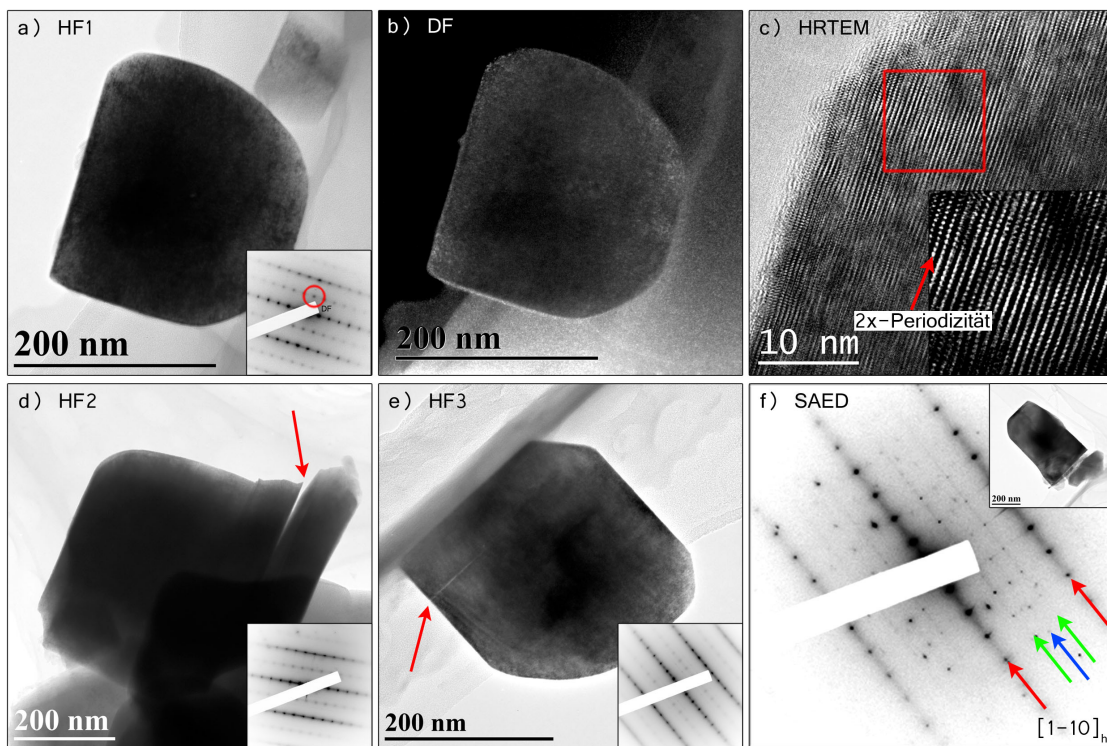


ABBILDUNG 4.42: a) HF, b) DF mit angeregter spinellartiger Phase und c) HRTEM eines formierten CP55-1-Partikels. d) und e) HF-Aufnahmen von formierten CP55-1-Partikeln mit Rissbildung. f) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster mit Reflexen auf den $n/2$ - und $n/3$ -Positionen.

und e) zeigen (gekennzeichnet mit rotem Pfeil). Diese Rissbildung wurde ausschließlich für das CP55-1 gefunden, weshalb sie mit den größeren monoklinen Blöcken in Verbindung gebracht wird. Starke Verspannungen in der $a_h b_h$ -Ebene während der Delithierung beziehungsweise Lithierung an der Grenzfläche zwischen den monoklinen Blöcken und dem Nanokompositbereich sind denkbar, die bei einer Überbelastung zu Rissbildung in dieser Ebene führen. Möglicherweise kann auch die starke Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff, wie sie aufgrund des hohen irreversiblen Kapazitätsverlusts zu erwarten ist,

zu einem Aufplatzen der Partikel führen. Eine Kombination aus beiden Ursachen ist auch denkbar.

Fünfter Zyklus - Abbildung 4.43 zeigt CP55-1-Partikel nach dem fünften Zyklus. Das Erscheinungsbild der Partikel nach dem fünften Zyklus ist sehr ähnlich zu den formierten Partikeln. Die Partikel zeigen entweder ein Abgleiten entlang der Schichttrichtung (HF1) oder Risse (HF2). Der rote Pfeil in HF1 markiert ein ausfransen der Schichtstruktur an der Partikelecke. Leider war für das fünf mal zyklisierte CP55-1 die Probenqualität nicht ausreichend für eine umfassende TEM-Analyse.

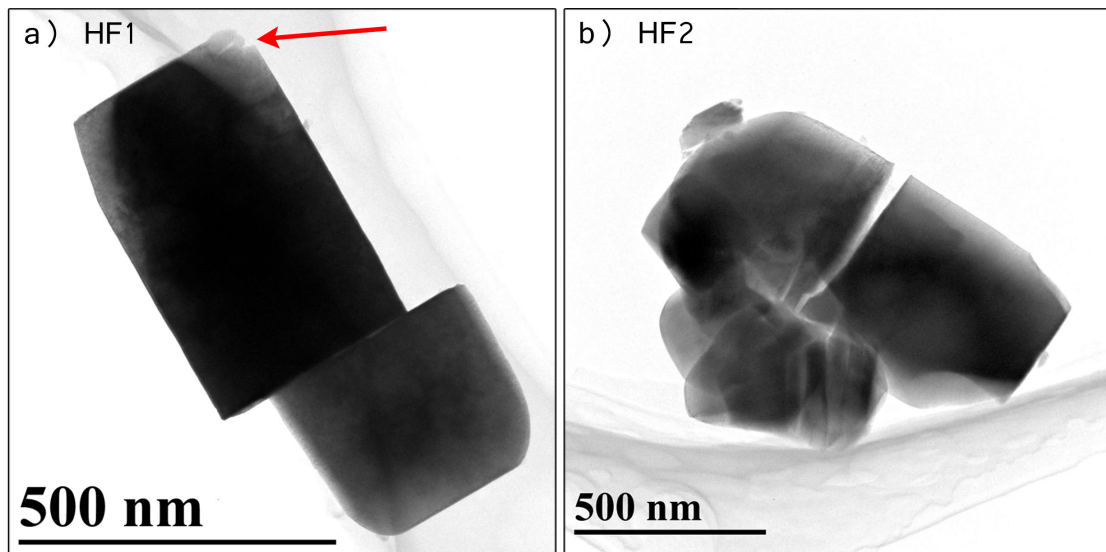
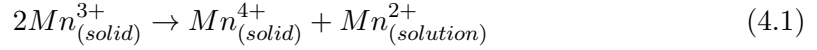


ABBILDUNG 4.43: a) und b) HF-Aufnahmen von fünf mal zyklisierten CP55-1-Partikeln. Es konnte eine Rissbildung festgestellt werden.

70er Zyklus - Abbildung 4.44 zeigt einen CP55-1 Partikel nach dem 70. Zyklus in $[100]_h$ -Orientierung. Für diesen Zustand konnte eine elektrochemisch aktive spinellartige Komponente in der Analyse der elektrochemischen Charakteristik nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.1.4). Im SAED-Diffraktogramm befinden sich neben den Reflexen der $R\bar{3}m$ -Hauptorientierung (rote Pfeile) auch Reflexe der spinellartigen Kationenordnung oder der $[\bar{1}00]_h$ -Zwillingsorientierung (blaue Pfeile). Wegen der Signatur der spinellartigen Komponente in der elektrochemischen Charakteristik sind die entsprechenden Reflexe jetzt der spinellartigen Komponente und nicht mehr einer zwillingsartigen Kationenanordnung im ccp-O-Gitter zuzurechnen. In der HF-Aufnahme sind eindeutig Löcher oder Auswaschungen zu erkennen (siehe rote Pfeile). Die HRTEM-Aufnahme zeigt Kontrastbeiträge der $R\bar{3}m$ -Schichtstruktur und, insbesondere um die Auswaschung herum, auch spinellartigen Kontrast (vergleiche mit simuliertem HRTEM-Muster in Abbildung 4.14 c). Reine Spinell-Elektroden neigen zur Manganlöslichkeit an der Partikeloberfläche, wenn sie überlithiiert werden [103]. In dem überlithiierten Spinell $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ liegen beide Mangan-Ionen in der Oxidationsstufe 3+ vor, was eine mit Gleichung 4.1 beschriebene

Disproportionierungsreaktion zur Folge haben kann, worauf sich Mn^{2+} im Elektrolyten löst.



Eine solche Reaktion ist auch für die hier gezeigten Partikel denkbar. Eine alternative Erklärung wäre die von Tran et al. postulierte Verdichtung, welche auch zu einem Materialabtrag über den Sauerstoffverlust und die Verdichtung führt [58]. Für die DF-Aufnahme wurde ein Reflex der spinellartigen Kationenkonfiguration ausgewählt. Die angeregten Bereiche entsprechen Nanodomänen mit einer Größe um 5 nm Durchmesser und sind gleichmäßig im Partikel verteilt. Dabei scheint sich in Hinsicht auf Verteilung und Größe der angeregten Bereiche nur wenig Veränderung vom formierten zum 70 mal zyklisierten Zustand zu zeigen. Das bedeutet die Domänen, die nach der Formierung einer zwillingsartigen Kationenkonfiguration im ccp-O-Gitter zuzurechnen waren, sind jetzt der spinellartigen Komponente zuzurechnen. Die spinellartige Komponente besteht also in den Bereichen, die ursprünglich (nach der Formierung) eine zwillingsartige Kationenordnung besessen haben.

Abbildung 4.45 zeigt den selben Partikel um 30° gedreht in der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse. Neben den Hauptreflexen und den spinell-/zwillingsartigen Reflexen auf den $n/2$ -Positionen werden auch scharfe Reflexe auf den $n/3$ -Positionen detektiert. In DF2 und DF3 ist jeweils der Ursprung der Reflexe auf den $n/2$ - und $n/3$ -Positionen getrennt angeregt. Dabei ist die Strukturkomponente, die die Reflexe auf den $n/2$ -Positionen erzeugt gleichmäßig im Partikel verteilt. Der Ursprung für die Reflexe auf den $n/3$ -Positionen erstreckt sich nur auf Teilbereiche des Partikels mit einer scharfen Grenzfläche in der a_h/b_h -Ebene. In DF1 sind beide Strukturelemente gemeinsam angeregt, trotzdem zeigt nur die spinellartige Komponente eine deutliche Anregung. Aufgrund der schwachen Anregung in DF1 für die mit ausgewählten Reflexe auf den $n/3$ -Positionen ist nicht davon auszugehen, dass sie durch die stark beugende $LiMn_6$ -Honigwabenstruktur auf der Übergangsmetalllage erzeugt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um die schwächer beugende $3 \times$ -Periodizität aus Nickel, Kobalt und Mangan handelt, welche die Anregung in DF3 erzeugt (vergleiche SAED-Simulation in Abbildung 4.15). Im pristinen Material ist in dem HRTEM-Muster des monoklinen Blocks die NCM-Komponente unsichtbar, weshalb die in Abbildung 4.18 a) und b) gezeigten Konfigurationen einer $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur in Frage kommen. Die Anregung in DF3 kann nun als verbleibende $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstrukturfragmente innerhalb der ursprünglichen monoklinen Blöcke interpretiert werden. Die Reflexe erscheinen trotzdem scharf, weil alle Nickel auf den ursprünglichen 2b Plätzen der $C2/m$ -Symmetrie des monoklinen Blocks vorliegen und somit eine über den ursprünglichen monoklinen Block langreichweitige Translationsbeziehung besitzen. Abbildung 4.46 a) und b) stellt die mögliche Konfiguration der Übergangsmetalllage

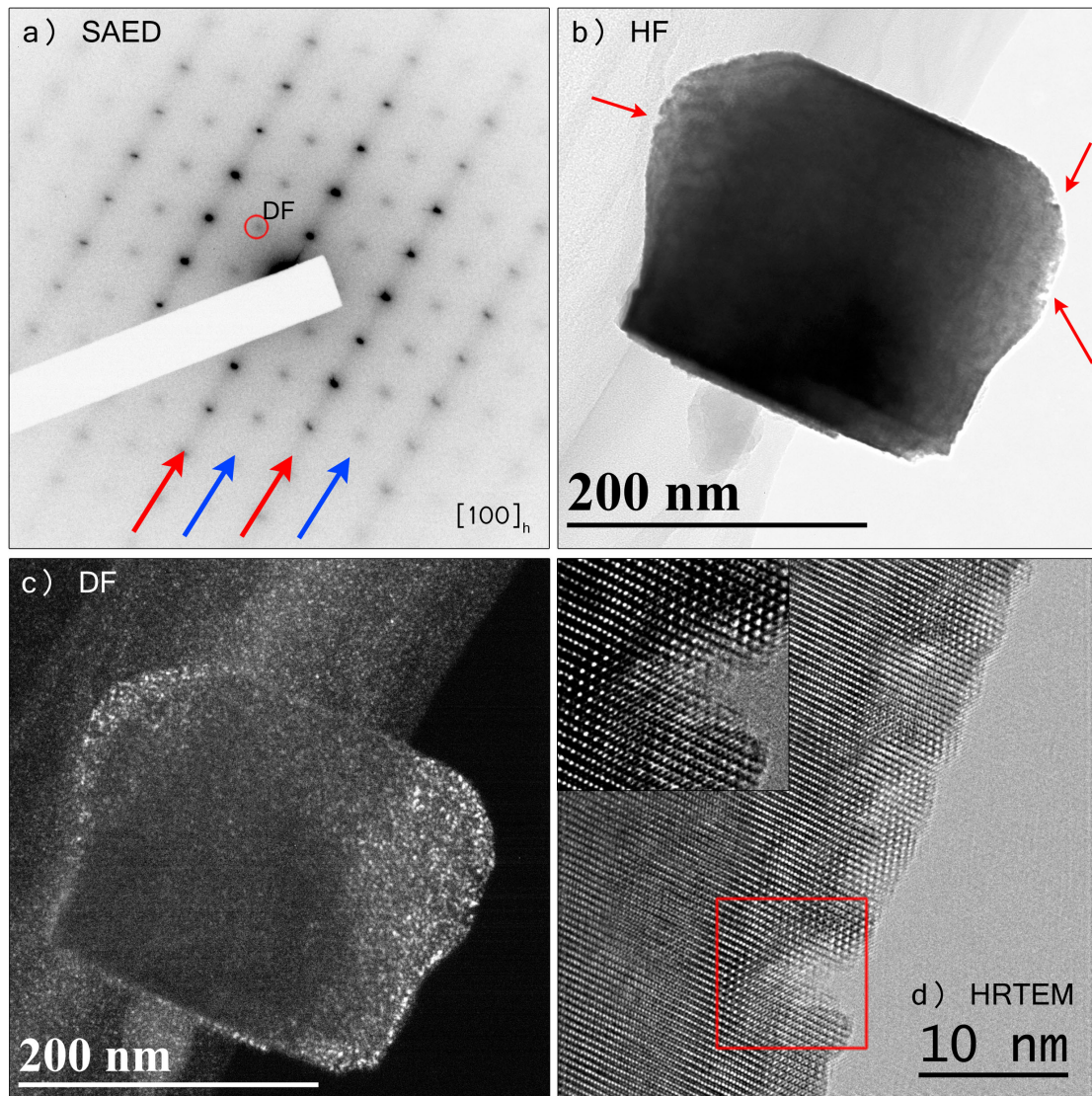


ABBILDUNG 4.44: Analyse eines CP55-1-Partikels nach dem 70. Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter Spinellkomponente und d) HRTEM.

des ursprünglich monoklinen Blocks nach der LiMnO_2 -Formierung dar. In beiden Fällen sollte es theoretisch zu schwachen C2/m-artigen Reflexen in der Elektronenbeugung kommen. Das HRTEM-Muster ist dem Bereich entnommen, welcher in DF3 angeregt ist. Es zeigt eine relativ geordnete Lagenstruktur wobei 2x-Periodizität (Punktmuster) und 1x-Periodizität (durchgezogene Linie) vorhanden sind. Diese Kontrastbeiträge sind charakteristisch für eine spinellartige Anordnung und eine klassische $R\bar{3}m$ -Schichtstruktur. Die 3x-Periodizität ist im HRTEM-Muster nicht offensichtlich, ist aber in der FFT als schwaches Signal vorhanden (nicht gezeigt, da analoge Information zu SAED-Muster).

Zusammenfassung - Aufgrund der schlechten Probenqualität der zyklisierten CP55-1-Partikel war eine vollständige TEM-Analyse nicht für alle Zykluszustände möglich. Allerdings konnte gezeigt werden, dass es zu einer starken Rissbildung in den Partikeln aufgrund der Formierung kommt. Zusätzlich kommt es zu einer Bildung von Domänen

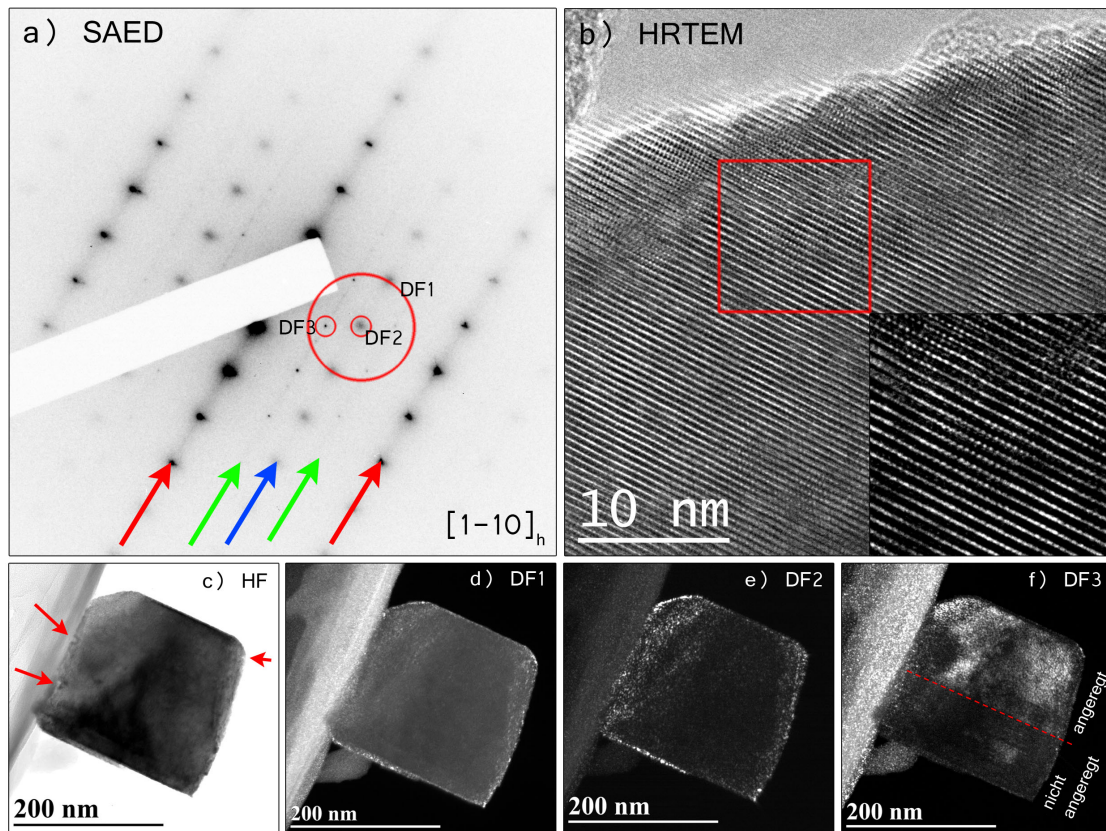


ABBILDUNG 4.45: TEM-Analyse eines CP55-1-Partikels nach dem 70. Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ SAED-Muster, b) HRTEM-Muster, c) HF mit sichtbaren Auswaschungen, d) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und Spinell-/Zwillingskomponente, e) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und f) DF mit angeregter C2/m-Komponente.

mit Dimensionen im nanoskaligen Bereich, deren Kationenordnung nach der Formierung einer zwillingsartigen und in höher zyklerten Zuständen einer spinellartigen Kationenanordnung zugeordnet werden. Die Ergebnisse für die 70 mal zyklerte Probe legen $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30°-Überstrukturfragmente aus Übergangsmetallkationen innerhalb der vom pristinen CP55-1 bekannten ursprünglich monoklinen Blöcken nahe.

TEM-Analyse von MS55

Formierzyklus - Abbildung 4.47 zeigt die TEM-Analyse eines MS55-Partikels in $[100]_h$ -Orientierung nach dem Formierzyklus. Im SAED-Muster befinden sich neben den $[100]_h$ -Hauptreflexen zusätzliche, schwache spinell-/zwillingsartige Reflexe, die mit der $[\bar{1}00]_h$ - oder $[1\bar{2}1]_c$ -Zonenachse indiziert werden können (vergleiche Abbildung 4.29). Die Analyse der Elektrochemie zeigt für MS55 schon nach der Formierung schwache Signale der spinellartigen Komponente, weshalb hier nicht ausschließlich von zwillingsartigen Kationenanordnungen im ccp-O-Gitter ausgegangen werden kann (siehe Abschnitt 4.1.4).

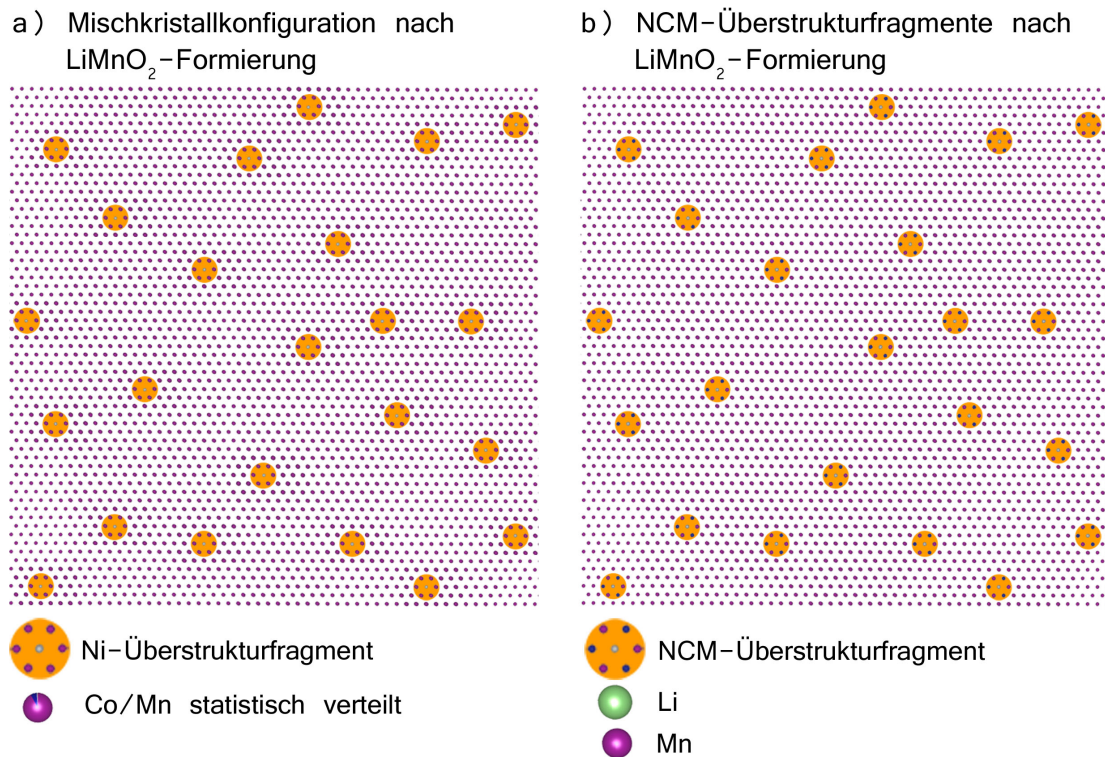


ABBILDUNG 4.46: Konfiguration in den ursprünglich monoklinen Blöcken nach LiMnO_2 -Formierung. a) Ausgehend von einer Substitutionsmischkristallkonfiguration und b) ausgehend von der $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -NCM-Überstrukturfragmentkonfiguration.

Die DF-Aufnahme zeigt, dass die angeregten Bereiche (bei einem ausgewählten spinell-/zwillingartigen Reflex) hier deutlich von den großen, charakteristisch geformten Zwillingsbereichen im pristinen Material zu unterscheiden sind (siehe Abschnitt 4.2.2). Die angeregten Bereiche sind wesentlich kleiner (im einstelligen Nanometerbereich), formlos und zeigen keine Ausrichtung entlang der ursprünglichen Schichtorientierung. Die HF-Aufnahme zeigt keinen Spannungscontrast, wie er durch die großen Zwillinge im pristinen Material erzeugt wurde. Das bedeutet, die Metrik im Kristall ist einheitlich. Das ist entweder darauf zurückzuführen, dass die neu gebildeten Nanodomänen ohne Gitterfehl-anpassung in die Metrik der Hauptorientierung eingepasst sind, oder dass sie aufgrund ihrer gleichmäßigen Verteilung die Metrik der Hauptorientierung gleichmäßig dehnen. Das HRTEM-Muster zeigt Kontrastbeiträge, welche der ursprünglichen Schichtstruktur zugeordnet werden können. Zusätzlich wird spinellartiger Kontrast beziehungsweise Kontrast, wie er durch Überlagerung der Haupt- und Zwillingsorientierungen zustande kommt, detektiert (vergleiche Abbildung 4.14 c). Die Formierung eines zwillingsartigen Netzwerks nach dem ersten Zyklus wurde von Ito et al. zuvor durch $[100]_h/\bar{1}00]_h$ -SAED-Muster von formierten Li-reichen Nanokompositen vermutet, jedoch ohne eine entsprechende Nanostrukturanalyse mit der Methode Dunkelfeld durchzuführen [59]. Auch Sathiya et al. weisen über SAED ein Zwillingsvorkommen in formiertem $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$

nach, ohne deren Verteilung im Kristallit zu analysieren [68]. Anhand der hier gezeigten HRTEM- und SAED-Daten der $[100]_h$ -Orientierung ist es nicht möglich spinell- und zwillingsartige Kationenarrangierungen zu unterscheiden. Aus diesem Grund wurde der Partikel um 30° gedreht und die $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse einjustiert.

Die TEM-Analyse des Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.48 gezeigt. Das

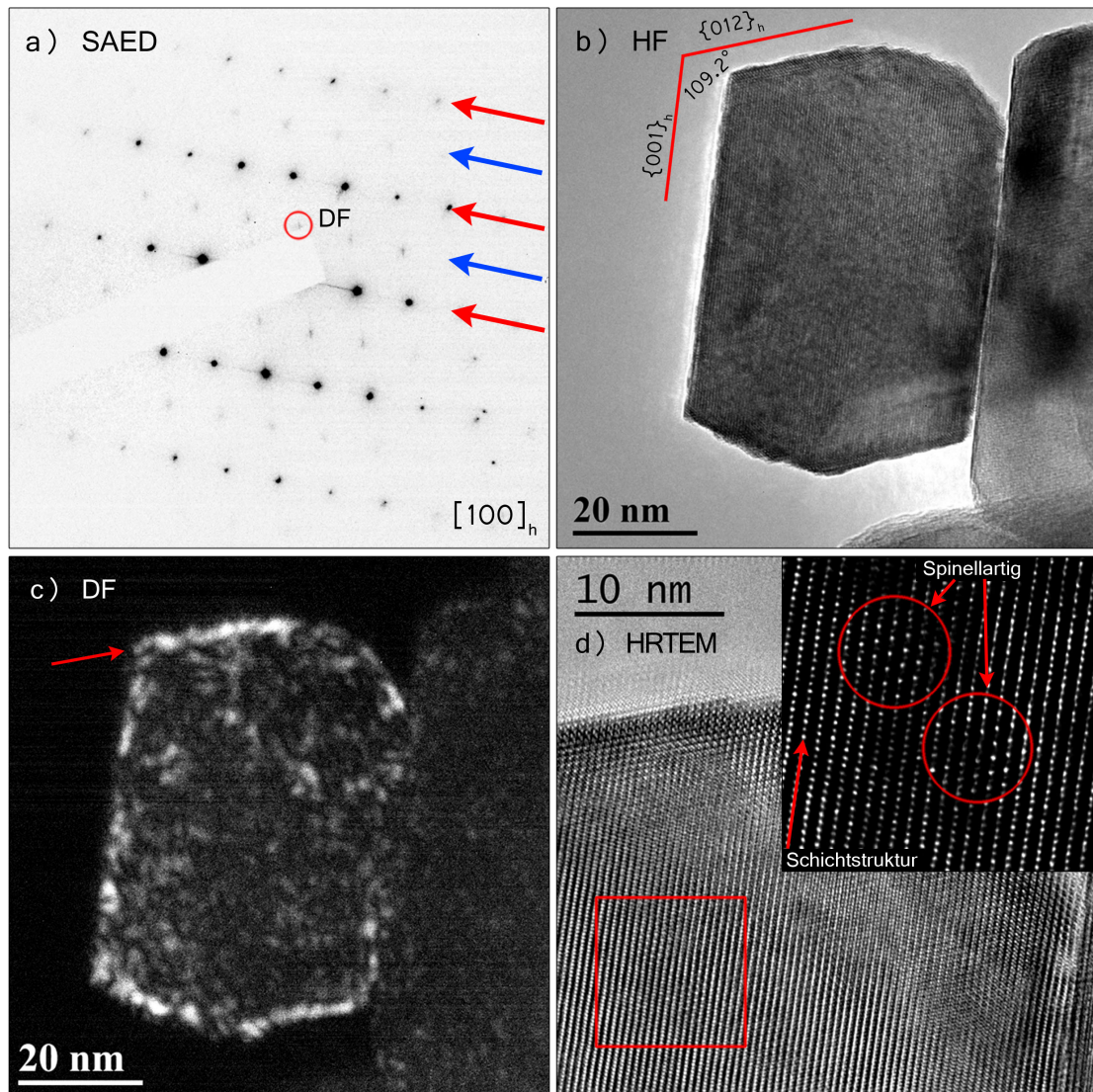


ABBILDUNG 4.47: TEM-Analyse von MS55 nach dem Formierzyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

HRTEM-Muster zeigt neben dem Linienkontrast, wie er für NCM (Mischkristall) oder dem formierten LiMnO_2 typisch ist, auch Bereiche mit 2x- und 6x-Periodizität. Trotz der diversen Kontrastbeiträge im HRTEM ist die Lagenstruktur wohl definiert, weshalb ein kohärentes ccp-O-Gitter angenommen wird. Die 2x-Periodizität im HRTEM-Muster kann neben der Überlagerung mit verschiedenen Zwillingsorientierungen der $R\bar{3}m$ - und $C2/m$ -Symmetrie auch durch eine spinellartige Kationenarrangierung erzeugt werden. Hier

ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen spinell- und zwillingsartigen Nanodomänen nicht möglich. Die 6x-Periodizität entsteht allerdings ausschließlich durch die C2/m-Symmetrie in $[001]_m$ -Zwillingsorientierung (vergleiche mit Abbildung 4.32 und 4.14). Dieses HRTEM-Muster beweist nicht nur eine kohärente Einbettung der zwillingsartigen Kationenanordnung im ccp-O-Gitter der $R\bar{3}m$ -Hauptorientierung nach der Formierung, sondern auch deren Vorkommen in Nanodomänen. Bei der $[001]_m$ -Orientierung handelt es sich lediglich um eine von neun quasi-äquivalenten Zwillingsorientierungen der C2/m-Symmetrie. Für den Fall, dass die übrigen Zwillingsorientierungen zu gleichen Teilen auftreten, so muss auch die 2x-Periodizität im HRTEM-Muster zu einem erheblichen Anteil unterschiedlichen Zwillingsdomänen zugeordnet werden. Eine weitere Überlegung, die hohe Anteile einer spinellartigen Komponente unwahrscheinlich macht, ist die sehr hohe Entladekapazität von MS55. Denn Spinell mit der Stöchiometrie $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = \text{Li}_{1/2}\text{MnO}_2$ fasst nur die Hälfte an Lithium wie schichtartiges LiMnO_2 . Aus diesem Grund wird im Folgenden davon ausgegangen, dass es im Formierschritt von MS55 zu einer starken Bildung von Nanodomänen mit zwillingsartigen Kationenkonfigurationen kommt und Spinellbildung eine untergeordnete Rolle spielt. Das SAED-Muster zeigt neben den zwillingsartigen Reflexen auf den $\sqrt{2}$ -Positionen noch deutliche Überstrukturreflexe auf den $\sqrt{3}$ -Positionen. Diese sind wie im pristinen Material stark in c^* -Richtung verbreitert. Im DF1 ist der Ursprung der Reflexe auf den $\sqrt{2}$ - und $\sqrt{3}$ -Positionen gleichermaßen angeregt, wohingegen in DF2 ausschließlich die Bereiche angeregt sind, deren Kationenkonfiguration die Reflexe auf den $\sqrt{2}$ -Positionen verursachen. Die angeregten Bereiche in DF2 sind größer als in Abbildung 4.47 c) des MS55-Partikels in $[100]_h$ -Orientierung, obwohl sie von der selben Strukturkomponente stammen. Aber auch hier ist in keiner Weise ein Relation zu der ursprünglichen Schichtorientierung zu erkennen. Der Vergleich von DF1 mit DF2 in Abbildung 4.48 zeigt, dass die in DF2 angeregten Bereiche in DF1 relativ schwach angeregt erscheinen. Die starke Anregung in DF1 bedeutet, dass die Reflexe auf den $\sqrt{3}$ -Positionen in diesem Fall durch die stark streuende LiMn_6 -Ordnung der Li_2MnO_3 -Komponente erzeugt werden und nicht durch die schwächer beugende $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ -Überstruktur aus Übergangsmetallen. Auch die Analyse der Kapazitätsbeiträge im Formierzyklus hat gezeigt, dass für MS55 ein beträchtlicher Anteil der Li_2MnO_3 -Komponente nach der Formierung noch vorhanden sein muss.

Für MS55 scheint dieses Ergebnis vorerst im Widerspruch zu den SRD-Daten zu stehen, in denen die Li_2MnO_3 -Reflexe im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ Winkelbereich nach der Formierung vollständig verschwunden sind (siehe Abbildung 4.75 b). Betrachtet man in DF1 näherungsweise nur die Li_2MnO_3 -Komponente angeregt, so ist die Schichtstruktur noch deutlich erkennbar. Die aus dem pristinen Zustand bekannte charakteristische, plättchenartige Form der Li_2MnO_3 -Nanodomänen entlang der Schichten kann allerdings in der Form nicht mehr detektiert werden. Auch der Stapelfehlerkontrast, wie er in den pristinen Partikeln detektiert wurde, ist in der HF-Aufnahme des formierten Partikels nicht mehr zu

erkennen, was auf eine Degradation der plättchenförmigen Nanodomänen hinweist. Das bedeutet, die längerreichweitige Translationssymmetrie der LiMn_6 -Strukturelemente ist in der a_h/b_h -Ebene (sowie in c_h -Richtung) aufgrund der strukturellen Veränderungen im Aktivierungsschritt weitgehend gestört. Für die Elektronenbeugung ist die Ordnung der LiMn_6 -Strukturelemente ausreichend, um entsprechende Reflexe zu erzeugen. Es bestehen jedoch keine ausreichend großen Volumina mit ungestörter, langreichweitiger C2/m-Ordnung mehr, um ein entsprechendes Signal im SRD zu erzeugen. Die DF- und HRTEM-Ergebnisse haben gezeigt, dass in dem formierten MS55-Partikel Nanodomänen mit zwillingsartigen Kationenkonfigurationen im kohärenten Sauerstoffgitter der Hauptorientierung vorliegen. Der Vergleich mit den in der pristinen Probe gefundenen Zwillingen macht deutlich, dass es sich hier um eine Veränderung der Struktur handelt, die erst nach dem Formierzyklus vorliegt und somit eine strukturelle Neuordnung darstellt, die auf den Formierzyklus zurückzuführen ist.

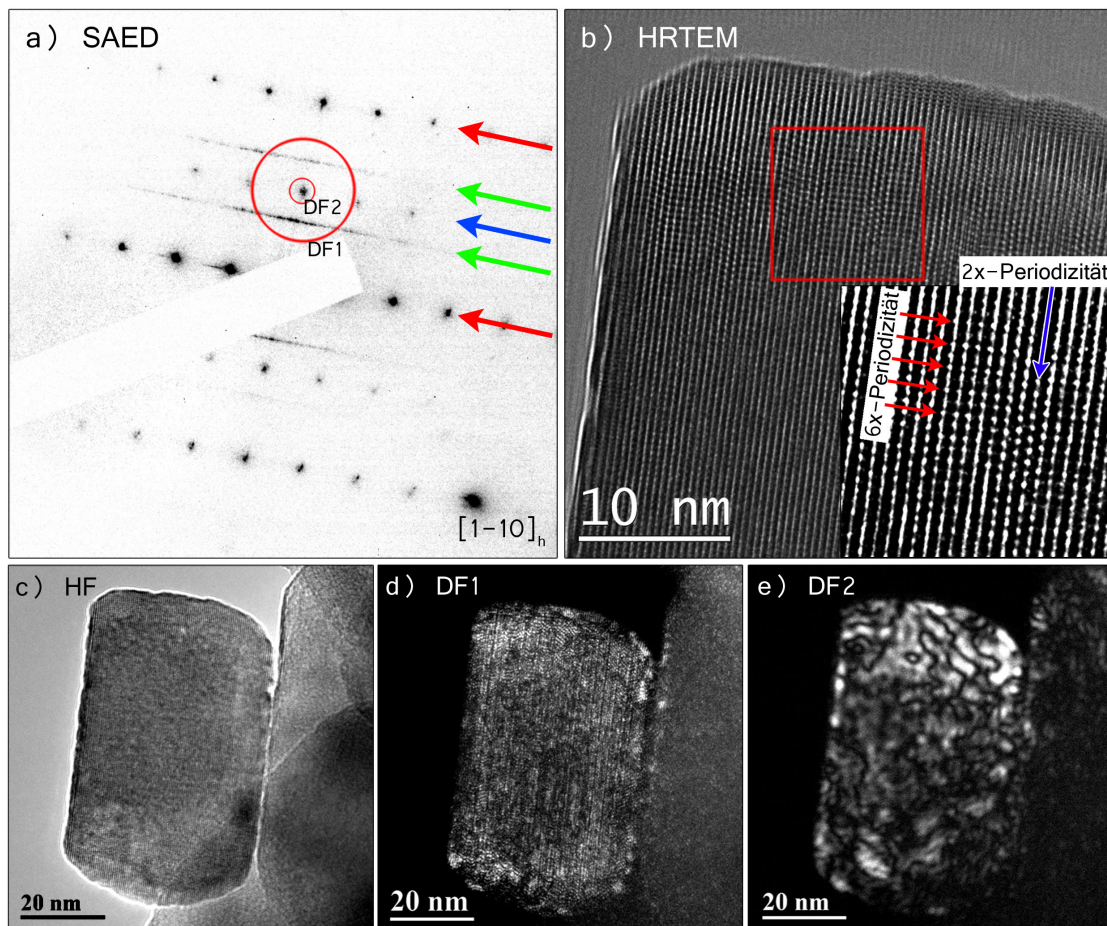


ABBILDUNG 4.48: TEM-Analyse von MS55 nach dem Formierzyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF, d) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingartiger Komponente und e) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente.

Fünfter Zyklus - Die TEM-Analyse eines MS55-Partikels nach dem fünften Zyklus

in der $[100]_h$ -Zonenachse ist in Abbildung 4.49 dargestellt. Das SAED-Muster zeigt die starken Reflexe der $[100]_h$ -Hauptorientierung und die zusätzlichen spinell- oder zwillingstypischen Reflexe dazwischen. Im Vergleich zum formierten MS55-Partikel sind die zusätzlichen Reflexe intensiver. Wie die in Abschnitt 4.1.4 gezeigte Auswertung der dQ/dV -Kurven zeigt, existiert eine elektrochemisch aktive Spinellkomponente im fünften Zyklus. Dementsprechend muss jetzt die spinellartige Kationenkonfiguration in die TEM-Analyse mit einbezogen werden. Das HRTEM-Muster zeigt verschiedene Kontrastbeiträge, wobei Hauptrichtung und spinellartige Beiträge identifiziert werden können. Außerdem ist ein Kontrastbeitrag zu erkennen, welcher als Schichtstruktur in $[\bar{1}00]_h$ -Zwillingsorientierung interpretiert werden kann (siehe entsprechende Kennzeichnung in Abbildung 4.49 b). Die HF-Aufnahme zeigt stärkeren Kontrast als die formierte Probe, welcher als Beugungskontrast interpretiert wird. In der DF-Aufnahme ist die spinell-/zwillingsartige Komponente angeregt. Die angeregten Bereiche sind wie im formierten MS55 gleichmäßig über den Partikel verteilt, von ähnlicher Größe (einstelliger Nanometerbereich) und ohne Relation zur Schichtorientierung der $R\bar{3}m$ -Matrix. Zusätzlich zeigt sich eine angeregte Schicht an der 012_h -Kristallitoberfläche.

Abbildung 4.50 zeigt die TEM-Analyse des Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung. Neben den Hauptreflexen sind die Reflexe auf den $\sqrt{3}$ -Positionen schwach, die Reflexe auf den $\sqrt{2}$ -Positionen sind intensiv. Identisch zur DF-Analyse des formierten MS55-Partikels sind in DF1 die Strukturelemente, welche die Reflexe auf den $\sqrt{2}$ - und den $\sqrt{3}$ -Positionen erzeugen, gemeinsam angeregt. In DF2 sind ausschließlich die Strukturelemente angeregt, die die Reflexe auf den $\sqrt{2}$ -Positionen erzeugen. Vergleicht man DF1 und DF2, so sind im Gegensatz zur DF-Analyse des formierten MS55-Partikels (siehe Abbildung 4.48), die Strukturelemente aus DF2 auch deutlich in DF1 zu erkennen. Die $C2/m$ -Überstruktur ist in DF1 relativ zur spinell-/zwillingsartigen Komponente weniger stark angeregt, weshalb von einem Rückgang der Li_2MnO_3 -Komponente beziehungsweise der stark beugenden $LiMn_6$ -Strukturelemente vom formierten zum fünf mal zyklerten Zustand ausgegangen wird. Im HRTEM-Muster kann Linienkontrast der $R\bar{3}m$ -Kationenordnung, $2x$ -Periodizität der spinell-/zwillingsartigen Anordnung und $6x$ -Periodizität der $C2/m$ -Symmetrie in $[001]_m$ -Orientierung isoliert werden. Das bedeutet auch nach dem fünften Zyklus können Li_2MnO_3 -artige Nanozwillinge in der Matrix-Orientierung nachgewiesen werden. Der HRTEM-Kontrast ist deutlich komplexer als in dem formierten Partikel, die Lagenstruktur bleibt aber weiterhin definiert. Es gibt somit keinen Anlass, eine Störung des ccp-O-Gitters zu vermuten.

70er Zyklus - Abbildung 4.51 zeigt die TEM-Analyse eines MS55-Partikels nach dem 70. Zyklus in der $[\bar{1}00]_h$ -Orientierung. Das Ergebnis ist sehr ähnlich zu dem fünf mal zyklerten Partikel und es kann kaum eine Veränderung festgestellt werden. Das Diffraktogramm und die Kontrastbeiträge im HF, DF und HRTEM sind vergleichbar. Aufgrund

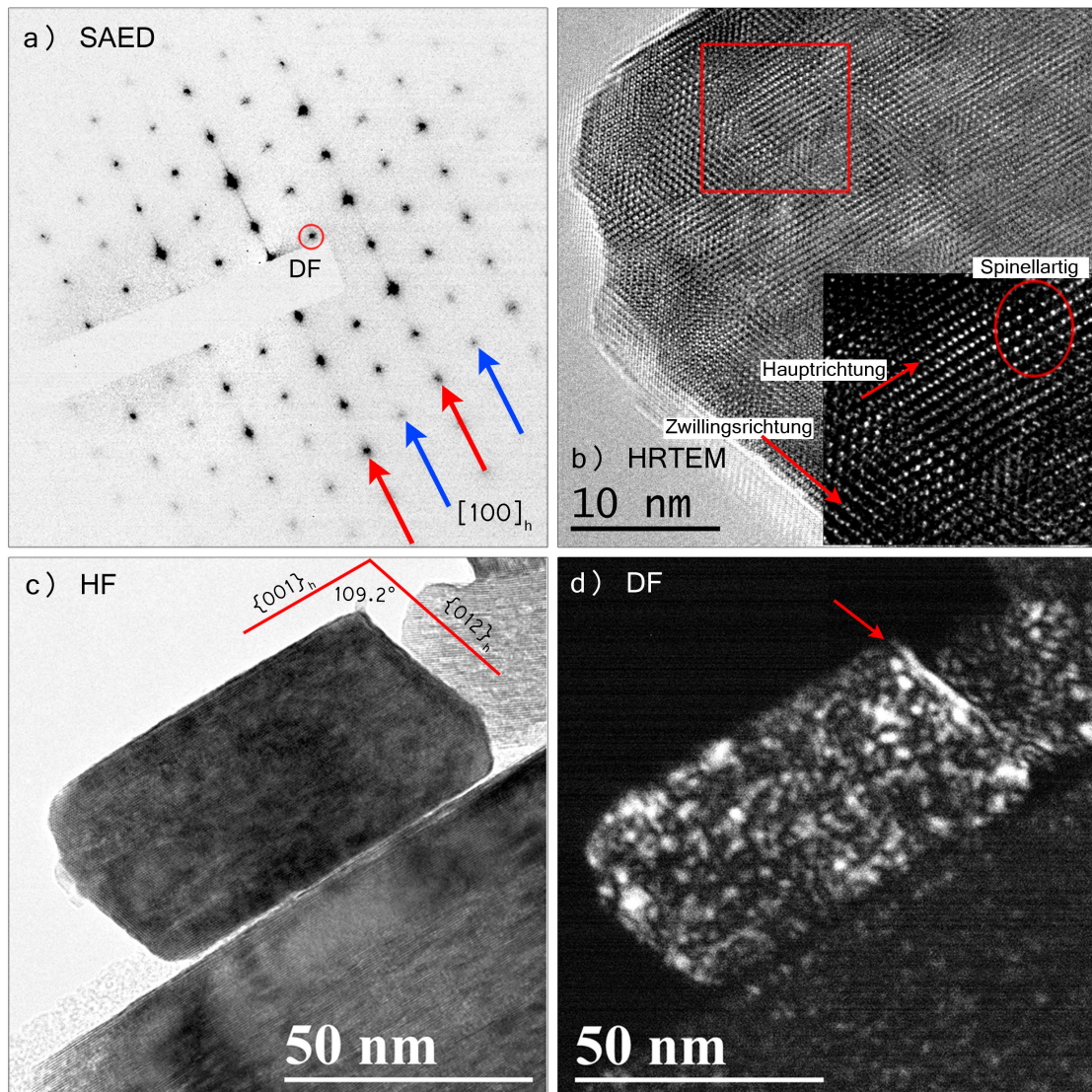


ABBILDUNG 4.49: TEM-Analyse von MS55 nach dem fünften Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF und d) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente.

des deutlichen Beitrages einer elektrochemischen aktiven spinellartigen Komponente in den dQ/dV -Kurven (siehe Abschnitt 4.1) ist von einem hohen Anteil an spinellartiger Komponente in dem vielfach zyklisierten MS55 auszugehen. Trotzdem kann aus den DF-Aufnahmen mit angeregter spinellartiger Komponente für das formierte MS55 in Abbildung 4.47 c), das fünf mal zyklisierten MS55 in Abbildung 4.49 d) und das 70 mal zyklisierte MS55 in Abbildung 4.51 d), keine signifikante Zunahme oder Veränderung der angeregten zwillings-/spinellartigen Bereiche abgeleitet werden. Daraus lässt sich schließen, dass sich in den im Formierzyklus gebildeten Nanodomänen mit zwillingsartiger Kationenverteilung mit zunehmender Zyklenzahl die thermodynamisch stabilere spinellartige Kationenordnung einstellt. Dieser Prozess scheint ohne ein Wachstum der Nanodomänen abzulaufen, wie die ähnliche Größe und Verteilung der angeregten Bereiche in den verschiedenen DF-Aufnahmen zeigt. Die Schwierigkeit, eine zwillingsartige

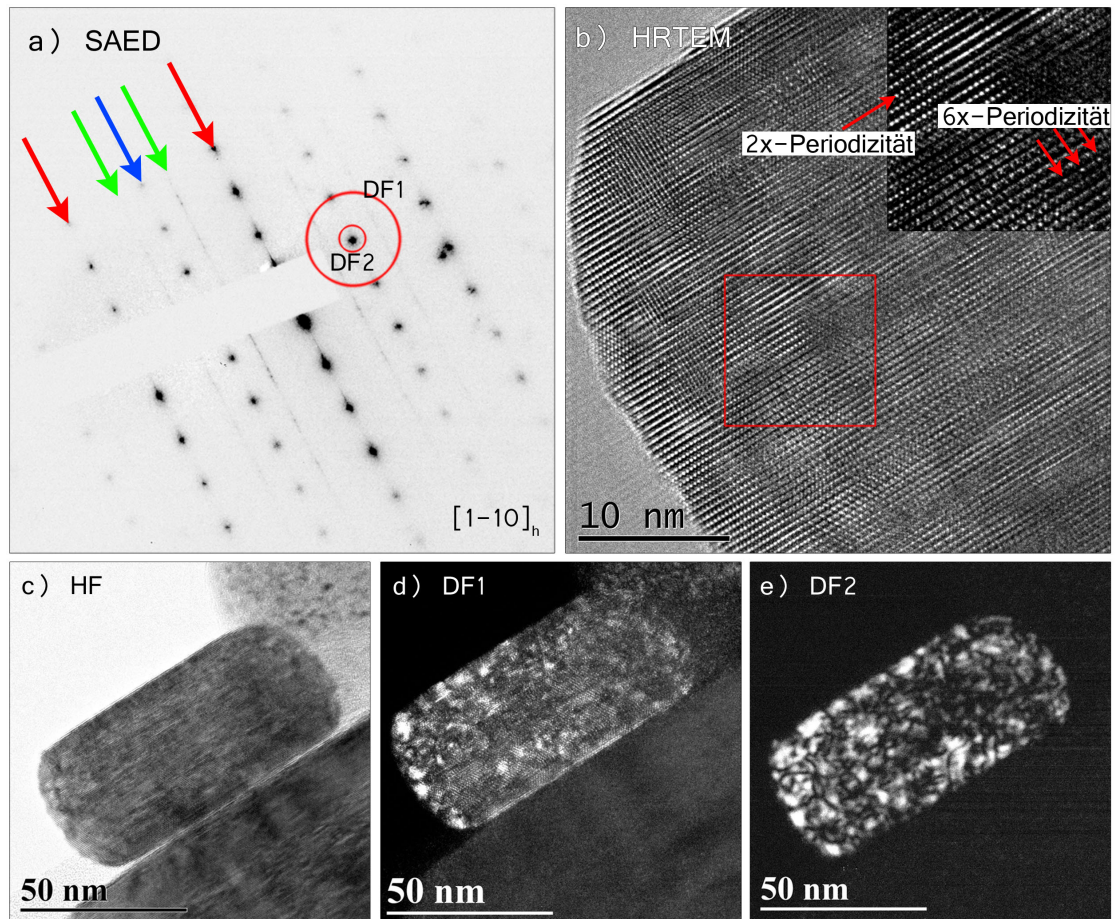


ABBILDUNG 4.50: TEM-Analyse von MS55 nach dem fünften Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF, d) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingartiger Komponente und e) DF mit angeregter spinell-/zwillingartiger Komponente.

Kationenkonfiguration von einer spinellartigen in den Beugungsmethoden zu unterscheiden, zeigt deren enge strukturelle Verwandtschaft, was eine unkomplizierte Umwandlung in die thermodynamisch stabilere Anordnung aufgrund der elektrochemischen Beanspruchung plausibel erscheinen lässt.

Auch in der $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung sind die in Abbildung 4.52 vorgestellten Ergebnisse denen des fünf mal zyklerten MS55-Partikels ähnlich. Das SAED-Muster zeigt neben den $R\bar{3}m$ -Hauptreflexen noch die Reflexe auf den $n/2$ -Positionen der zwillingartigen Kationenanordnung. Zusätzlich zeigen sich weiterhin die C2/m-artigen Reflexe auf den $n/3$ -Positionen. Das bedeutet auch in den 70 mal zyklerten Partikeln existiert noch eine 3x-Periodizität entlang der Schichttrichtung. Das Auffinden einer 3x-Periodizität für das 70 mal zyklerte MS55 ist unerwartet, da bekannt ist, dass die Li_2MnO_3 -Komponente mit zunehmender Zyklenzahl schnell degradiert. Für CP55-1 konnte gezeigt werden, dass in den monoklinen Blöcken mit ursprünglich defektfreier C2/m-Symmetrie eine $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur der Übergangsmetalle nach der Zyklierung zurückbleibt,

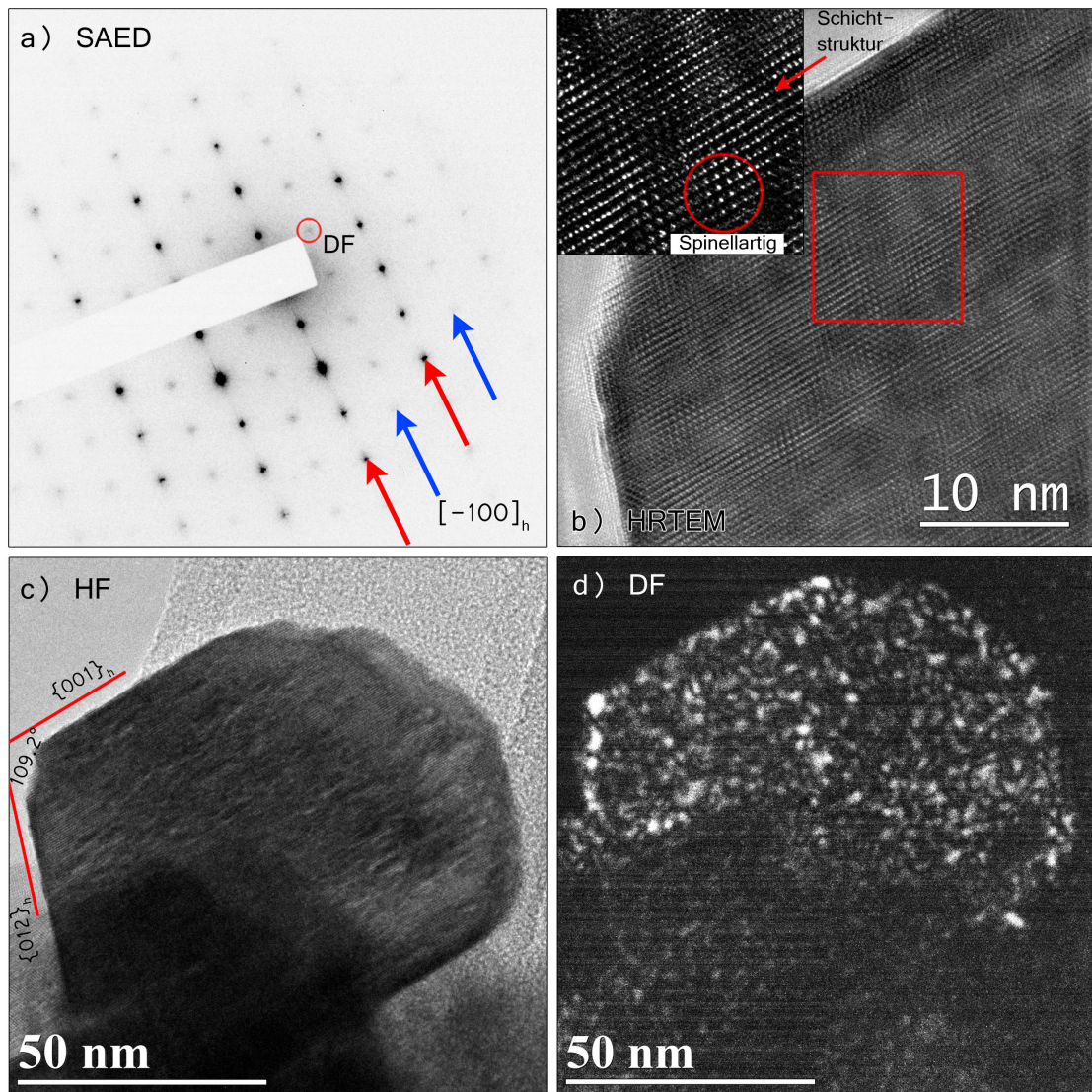


ABBILDUNG 4.51: TEM-Analyse von MS55 nach dem 70. Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF und d) DF mit angeregter spinellartiger Komponente.

wie modellhaft in Abbildung 4.46 a) oder b) gezeigt. Das gleiche ist für die wesentlich kleineren $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ -Domänen in pristinem MS55 denkbar, wodurch sich die C2/m-Überstrukturreflexe im SAED und die Anregung in DF2 für den 70 mal zyklerten MS55-Partikel erklären lassen. Im HRTEM-Muster können Kontrastbeiträge einer $2\times$ -Periodizität und der $R\bar{3}m$ -Struktur nachgewiesen werden. Die FFT zeigt jedoch deutlich Bragg-Beiträge auf den $\pi/3$ -Positionen (nicht gezeigt, weil analoge Information zu SAED).

Zusammenfassung - Anhand der TEM-Analyse von zyklerten MS55-Partikeln konnte gezeigt werden, dass es während des Formierzyklus zu einer starken Neuordnung der Kationen im ccp-O-Gitter kommt. Dabei entstehen im Formierschritt hauptsächlich zwillingsartige Nanodomänen mit Dimensionen im einstelligen Nanometerbereich, die

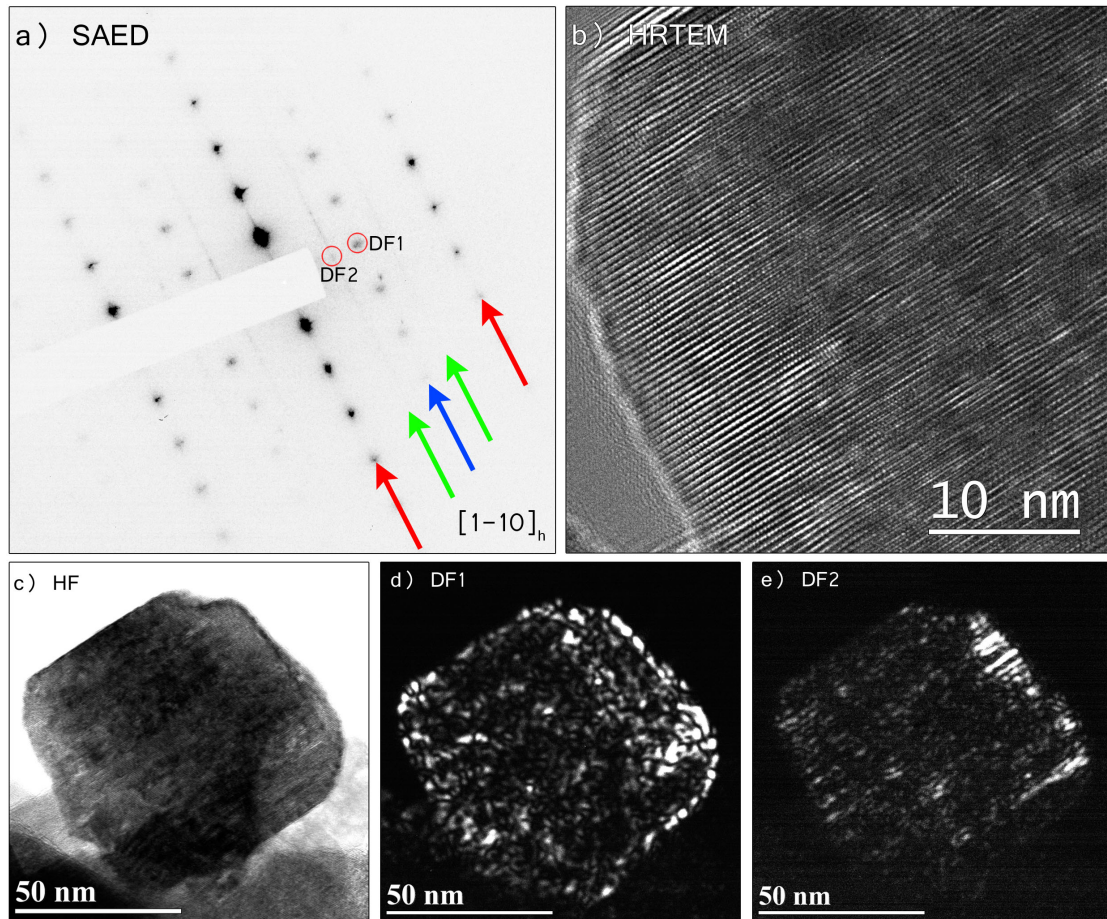


ABBILDUNG 4.52: TEM-Analyse von MS55 nach dem 70. Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF, d) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingartiger Komponente, e) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und f) DF mit angeregter $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur.

gleichmäßig im Partikel verteilt vorliegen und keine Ausrichtung entlang der Schichtorientierung der Hauptorientierung zeigen. Durch die Formierung wird die vom pristin Material bekannte Plättchenform der Li_2MnO_3 -Domänen weitestgehend zerstört, weshalb nach dem ersten Zyklus LiMn_6 -Strukturelemente mit geringer Translations-symmetrie zueinander vorliegen. Der Verlust der langreichweitigen Li_2MnO_3 -Ordnung erklärt das im weiteren Verlauf gezeigte Verschwinden der C2/m-Reflexe im SRD nach der Formierung. Fortwährendes Zyklieren führt zu einer Umwandlung der zwillingsartigen Nanodomänen in den thermodynamisch stabileren Spinell, wobei die Form, Größe und Verteilung der Nanodomänen anscheinend weitestgehend beibehalten werden. Auch nimmt mit zunehmender Zyklenzahl die Intensität der C2/m-typischen Reflexe im SAED und die entsprechende Anregung in den DF-Aufnahmen ab, was über die Abnahme des Li_2MnO_3 -Anteils mit fortlaufender Zyklierung zu erklären ist. Eine mögliche Erklärung für das Vorkommen von C2/m-typischen Reflexen im hochzyklierten Zustand ist Fortbestehen einer $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur der Übergangsmetalle.

TEM-Analyse von CP55-2

Formierzyklus - Abbildung 4.53 zeigt die TEM-Analyse eines formierten CP55-2-Partikels einjustiert in die $[100]_h$ -Zonenachse. Das SAED-Muster zeigt starke $R\bar{3}m$ -Hauptreflexe und schwächere Zwischenreflexe, welche das Vorhandensein einer zwillings-/spinellartigen Komponente nachweisen. Weil in der Analyse der dQ/dV -Kurven keine Beteiligung einer spinellartigen Komponente bis zum fünften Zyklus nachgewiesen werden kann (siehe Abschnitt 4.1.4), werden die detektierten Reflexe ausschließlich der zwillingsartigen Kationenordnung zugewiesen. In der DF-Aufnahme ist die Strukturkomponente angeregt, die die zwillingsartigen Reflexe erzeugt. Ähnlich dem formierten CP55-1 und MS55 zeigt die Anregung Domänen mit Dimensionen im einstelligen Nanometerbereich weitestgehend gleichmäßig im Partikel verteilt ohne Relation zur Schichtstruktur der $R\bar{3}m$ -Matrix. Der Partikelrand erscheint in der Projektion jedoch stärker angeregt, besonders auf der 012_h -Oberfläche scheint sich eine Oberflächenschicht mit der entsprechenden Kationenanordnung gebildet zu haben. Die Qualität der HRTEM-Aufnahme ist schlecht aber ausreichend, um die zwillingsartige Kationenanordnung mit Dimensionen im Nanometerbereich und Schichtstruktur Kontrastbeiträge zu unterscheiden. Auch für CP55-2 handelt es sich bei den Nanodomänen um eine neue Strukturkomponente, die im pristinen Material nicht nachgewiesen werden konnte und somit durch die Formierung entstanden sein muss. Die HF-Aufnahme beweist, dass auch der CP55-2-Partikel im Gegensatz zu CP55-1 den Formierzyklus ohne Rissbildung oder ähnliche mechanische Defektbildung überstanden hat. Auch an weiteren CP55-2-Partikeln konnten keine Risse detektiert werden (nicht gezeigt). Die TEM-Analyse des Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.54 dargestellt. Das SAED-Diffraktogramm zeigt neben den in c^* -Richtung verbreiterten $C2/m$ -Reflexen auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen und den zwillingsartigen Reflexen auf der $\frac{n}{2}$ -Position deutlich Intensität auf den $\frac{n}{6}$ -Positionen (magenta Pfeile). Das Auffinden von Reflexen auf den $\frac{n}{6}$ -Positionen beweist eindeutig eine $6x$ -Periodizität entlang der Schichtrichtung und somit die Anwesenheit der $[001]_m$ -Zwillingsorientierung. Dabei sind die Reflexe auf den $\frac{n}{6}$ -Positionen in c^* -Richtung verbreitert, was bedeutet, dass keine signifikante Translationssymmetrie in Stapelrichtung vorliegt. In DF1 ist die zwillingsartige Komponente angeregt, welche die Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ -Positionen im SAED erzeugt. Das Bild ist ähnlich der DF-Aufnahme in $[100]_h$ -Orientierung (vergleiche Abbildung 4.53 c) und die angeregten Bereiche sind formlos und besitzen Dimensionen im einstelligen Nanometerbereich. Dabei sind die angeregten Bereiche über den ganzen Partikel verteilt. In DF2 ist der Ursprung der $C2/m$ -Reflexe angeregt. Ähnlich zu MS55 werden nur noch Fragmente der ursprünglichen plättchenförmigen Li_2MnO_3 -Nanodomänen detektiert, wobei im Partikelinneren noch Reste der Plättchenform zu erkennen sind. An dieser Stelle ist anzumerken, dass für DF2 eine kleine Blende verwendet wurde, die lediglich die Reflexe einer bis zwei der quasi-äquivalenten

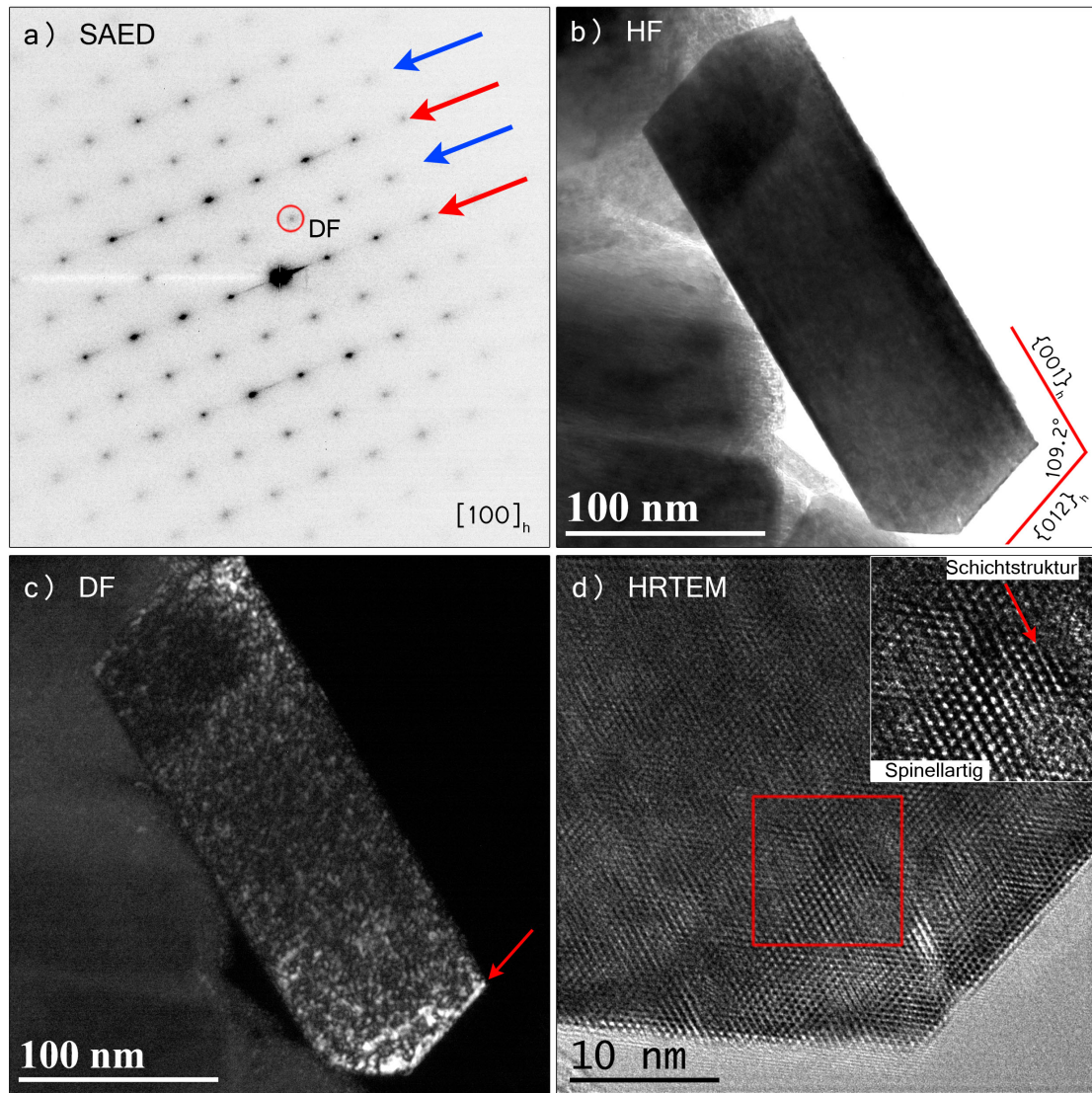


ABBILDUNG 4.53: TEM-Analyse von CP55-2 nach dem Formierzyklus. a) $[100]_h$ SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

C2/m-Orientierungen mit einschließt. Das bedeutet, dass in DF2 nicht alle Bereiche mit Li_2MnO_3 -Struktur gleichermaßen angeregt sind. In DF3 ist der Ursprung der $n/6$ -Positionen isoliert angeregt. Wie in der Zwillingsanalyse und den zugehörigen Simulationen dargelegt (siehe Abschnitt 4.2.2), werden die Reflexe durch Li_2MnO_3 -artige Strukturfragmente in $[001]_h$ -Zwillingsorientierung erzeugt. Diese Nanozwillingsdomänen sind auch nahezu gleichmäßig im Partikel verteilt und formlos, aber von den Dimensionen nochmals deutlich kleiner als die zwillingsartigen Domänen, die in DF1 angeregt sind. Die Erklärung dafür kann wie folgt gegeben werden: in DF1 wurde ein Reflex ausgewählt, wo mehrere Zwillingsorientierungen der Schichtstrukturen C2/m und $R\bar{3}m$ (und auch einer spinellartigen Komponente) überlappen. In DF3 ist hingegen nur eine einzige Zwillingsorientierung der C2/m-Symmetrie angeregt. Es ist also davon auszugehen, dass

im Formierschritt, wie schon für MS55 vermutet, Nanozwillinge unterschiedlicher Orientierung gemeinsam erzeugt werden. Die Ausdehnung der Kationenanordnung, welche eine einzige Zwillingsorientierung beschreibt, entspricht also nur einem Bruchteil der in DF1 angeregten Bereiche. Es ist nicht klar, warum die $n/6$ -Reflexe speziell in dieser Probe so deutlich hervortreten, es ist aber denkbar, dass die Zwillingsbildung in eine der drei quasi-äquivalenten Richtungen der $R\bar{3}m$ -Symmetrie bevorzugt abläuft, da sie eben nur quasi- aber nicht vollständig äquivalent sind.

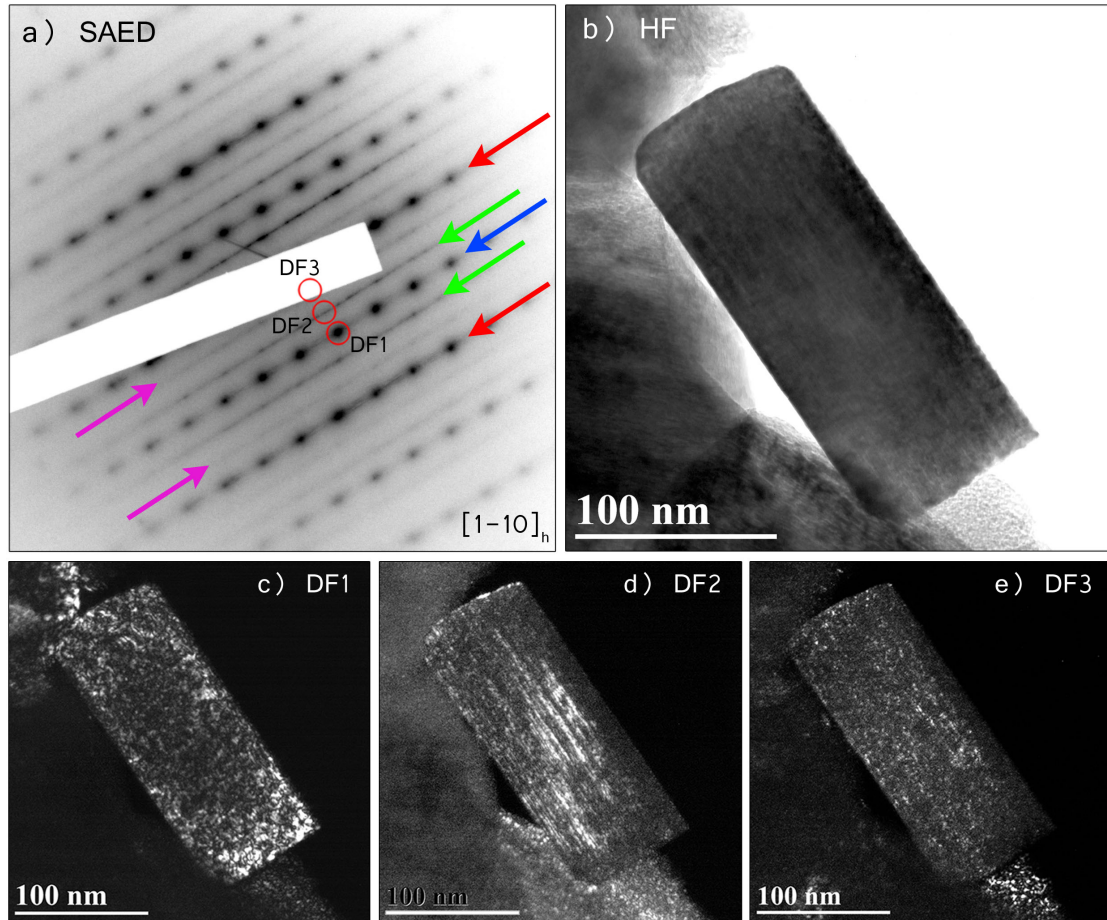


ABBILDUNG 4.54: TEM-Analyse von CP55-2 nach dem Formierzyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und zwillingartiger Komponente, d) DF mit angeregter zwillingsartiger Komponente, e) DF mit angeregter C2/m-Komponente und f) DF mit angeregter C2/m-Komponente in $[001]_m$ Zwillingsorientierung.

Fünfter Zyklus - Abbildung 4.55 zeigt die TEM-Analyse eines fünf mal zyklerten CP55-2-Partikels. Das SAED-Muster zeigt relativ schwache spinell-/zwillingsartige Reflexe mit einer asymmetrischen Verbreiterung. In der DF-Aufnahme ist die spinell-/zwillingsartige Komponente angeregt. Neben einer starken Anregung an der $(012)_h$ -Partikeloberfläche zeigen sich kleine angeregte Nanodomänen mit einem Durchmesser im einstelligen Nanometerbereich fein verteilt über den Partikel. Die HRTEM-Aufnahme

zeigt, dass diese spinell-/zwillingsartige Oberflächenschicht circa 1,5 nm dick ist und atomar glatt an der Oberfläche abschließt. Die (in der Projektion) quasi-eindimensionale Form dieser Schicht erklärt die asymmetrische Verbreiterung der entsprechenden spinellartigen Reflexe im SAED.

Spinellartige Oberflächenschichten mit einer ähnlichen Dicke wurden zuvor von Shukla

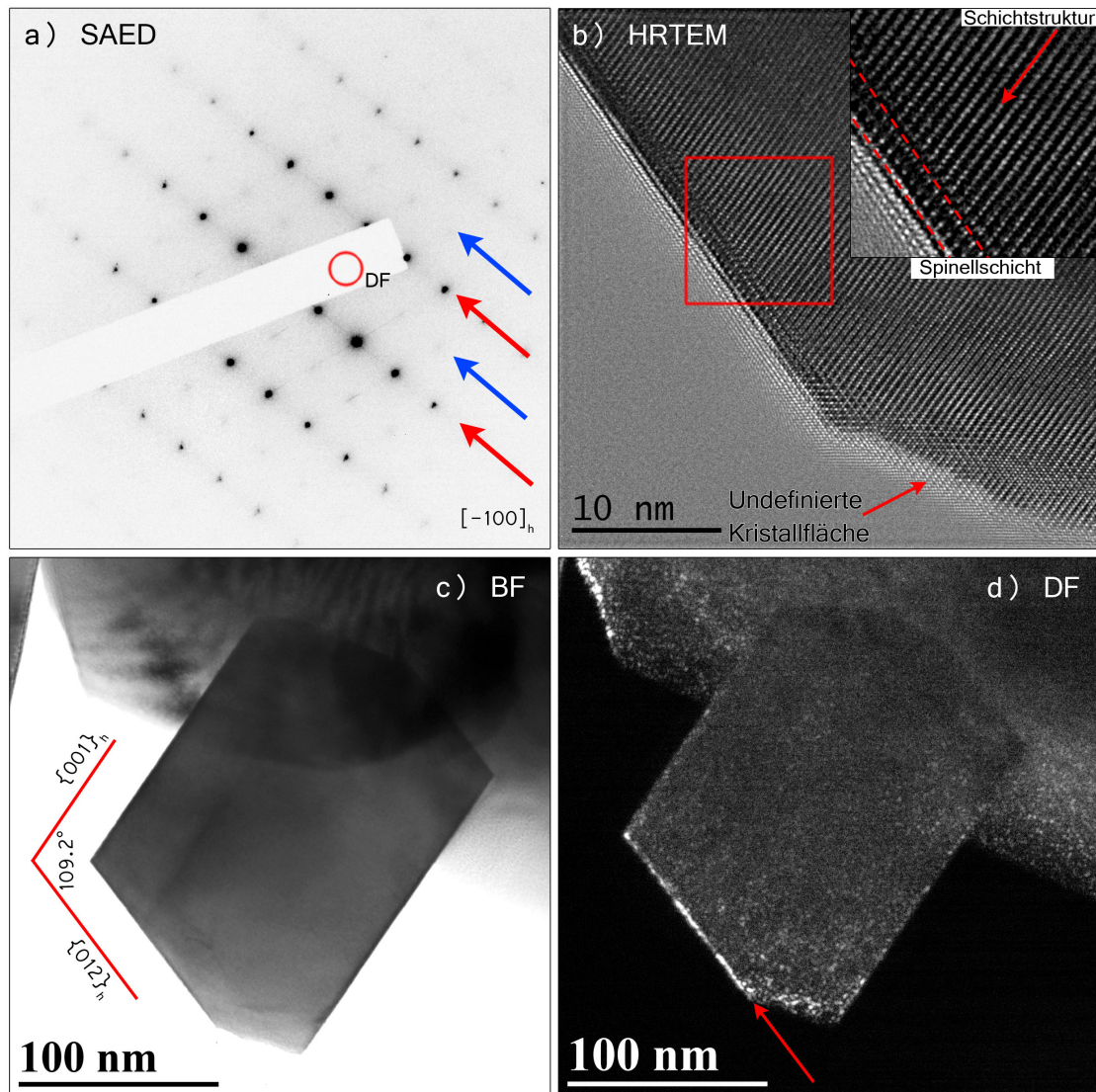


ABBILDUNG 4.55: TEM-Analyse von fünf mal zyklisiertem CP55-2. a) $[100]_h$ SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF und d) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente.

et al. an pristinen Li-reichen Aktivmaterialien beobachtet [95]. Da die pristinen Materialien in dieser Arbeit in Hinsicht auf den Nanokompositaufbau untersucht wurden, ist nicht auszuschließen, dass auch die hier vorgestellten Materialien schon im pristinen Zustand diese spinellartige Oberflächenschicht aufweisen. Genau wie von Shukla et al. beschrieben bilden sich die spinellartigen Oberflächenschichten an den $(001)_h$ - und $(012)_h$ -Kristalloberflächen. Diese Ebenen gehören im kubischen zu der 111_c -Ebenenschaar, welche nach dem Wulff-Theorem die geringste Oberflächenenergie aufweist und somit der

stabilsten Oberflächenkonfiguration des Spinells entspricht. Die Ursache dieser Stabilität wird offensichtlich, wenn man sich das Atommodell dieser Struktur veranschaulicht. Abbildung 4.56 a) ist zu entnehmen, dass die stabilen Oberflächen aus einer reinen Sauerstoff- oder Übergangsmetallschicht bestehen, während die $(0\bar{1}1)_h$ - beziehungsweise $(01\bar{4})_h$ -Oberfläche eine aus Übergangsmetall- und Sauerstoffatomen gemischte Oberfläche darstellt. Die HRTEM- und DF-Analyse zeigt, dass die $(001)_h$ - und $(012)_h$ -Kristalloberfläche sehr definiert ist, wohingegen die $(0\bar{1}1)_h$ -Oberfläche im HRTEM undefiniert erscheint, was auf die unterschiedliche Oberflächenstabilität zurückzuführen ist. Die Grafik in Abbildung 4.56 b) visualisiert, wie eine spinellartige Oberflächenschicht aussieht. Auch für den fünf mal zyklerten Zustand wurde keine signifikante Beteiligung einer Spinellkomponente in der elektrochemischen Charakteristik von CP55-2 festgestellt. Deswegen wird weiterhin davon ausgegangen, dass es sich bei den in Abbildung 4.55 d) angeregten Nanodomänen ausschließlich um zwillingsartige und nicht um Spinell-domänen handelt. Die zuvor beschriebene Oberflächenschicht allerdings sollte den Ergebnissen von Shukla et al. nach eher Spinell zugeordnet werden [95].

Die TEM-Analyse des fünf mal zyklerten CP55-2-Partikels in der $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung

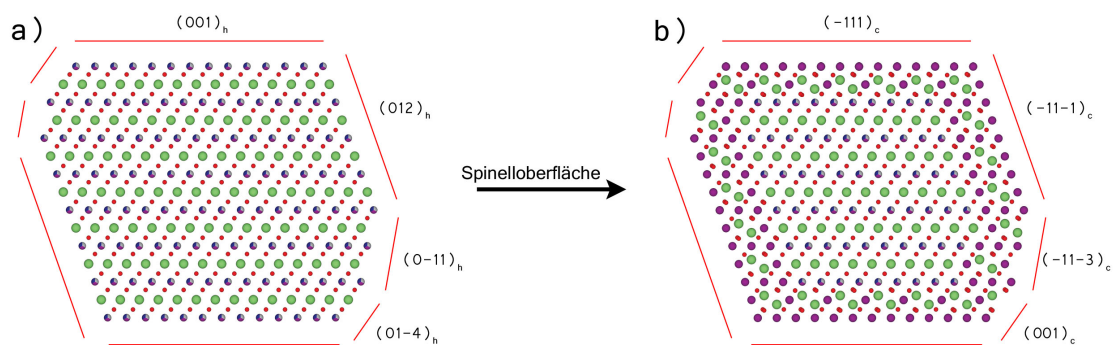


ABBILDUNG 4.56: Atommodell der Partikeloberflächen. a) Atommodell eines pristine Partikels mit den entsprechenden Oberflächen und b) das Atommodell mit einer Spinell-Oberflächenschicht.

ist in Abbildung 4.57 dargestellt. Abgesehen davon, dass im SAED-Diffraktogramm keine Intensität auf den $\frac{n}{6}$ -Positionen detektiert wird, ist das Erscheinungsbild ähnlich dem formierten CP55-2-Partikel. Es werden zwillingsartige Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ -Positionen und die Überstrukturreflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen detektiert. Die in DF1 angeregten zwillingsartigen Nanodomänen mit Dimensionen im einstelligen Nanometerbereich sind mehr oder minder gleichmäßig über den Partikel verteilt. DF2 zeigt die Bereiche mit 3x-Periodizität entlang der Schichtrichtung angeregt. Es ist noch gut die plättchenförmige Morphologie zu erkennen, allerdings setzt sie sich aus angeregten Fragmenten zusammen. Im HRTEM-Muster konnte die 3x-Periodizität leider nicht direkt nachgewiesen werden. Es konnten nur Kontrastanteile von 2x-Periodizität und Linienkontrast visualisiert werden. Die FFT des HRTEM-Musters zeigt jedoch eindeutig Frequenzen auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen (nicht dargestellt, weil analoge Information zum SAED Muster).

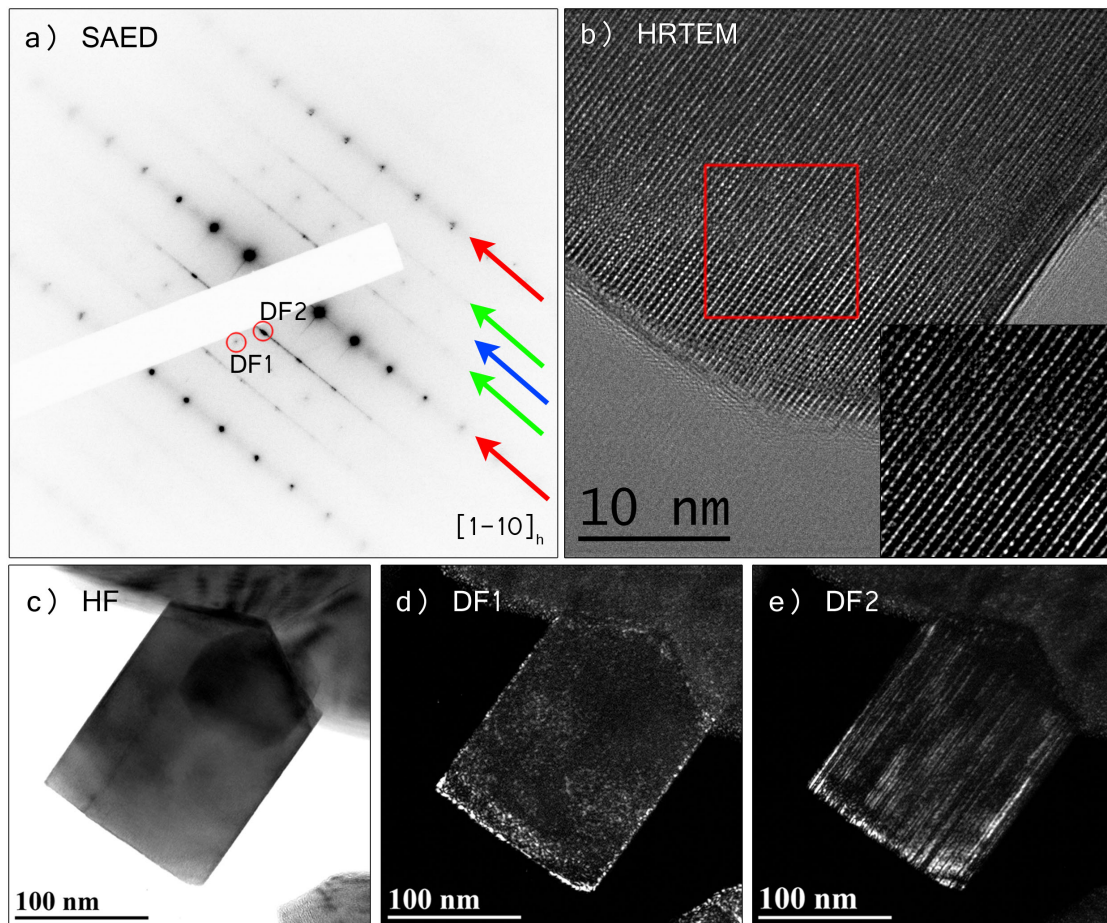


ABBILDUNG 4.57: TEM-Analyse von fünf mal zyklisiertem CP55-2. a) $[1\bar{1}0]_h$ SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF, d) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und zwillingartiger Komponente, e) DF mit angeregter zwillingsartiger Komponente und f) DF mit angeregter C2/m-Komponente.

70er Zyklus - Abbildung 4.58 zeigt einen CP55-2-Partikel in $[100]_h$ -Orientierung. Das SAED-Muster zeigt die Reflexe der $[100]_h$ -Haupttrichtung und spinellartige Zwischenreflexe. Für diesen Ermüdungszustand konnte eine elektrochemisch aktive spinellartige Komponente in der Analyse der Elektrochemie nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.1), weshalb hier von einer spinellartigen Kationenanordnung innerhalb der Nanodomänen ausgegangen wird. Des Weiteren wird eine ringförmige Intensität detektiert, was charakteristisch für polykristalline Elektronenbeugungsmuster ist. Die Ursache für die ringförmige Intensität konnte nicht ermittelt werden, polykristalliner Spinell erscheint möglich, allerdings wären in diesem Fall weitere Ringe zu erwarten. Außerdem ist insbesondere der 220_c -Reflex, welcher der Position des Ringes entspricht, ein wenig intensiver Reflex, weshalb Spinell als Ursache unwahrscheinlich erscheint. Aus der DF-Aufnahme ist ersichtlich, dass die spinellartige Phase bevorzugt an der $(012)_h$ -Kristalloberfläche angesiedelt ist und zusätzlich in kleinen, formlosen Domänen über den Partikel verteilt vorkommt. Das HRTEM-Muster zeigt, dass die spinellartige Schicht auf der $(012)_h$ -Kristalloberfläche mit 2,3 nm etwas dicker ist, als für den CP55-2-Partikel nach dem

fünftens Zyklus.

Die TEM-Analyse des Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.59 gezeigt.

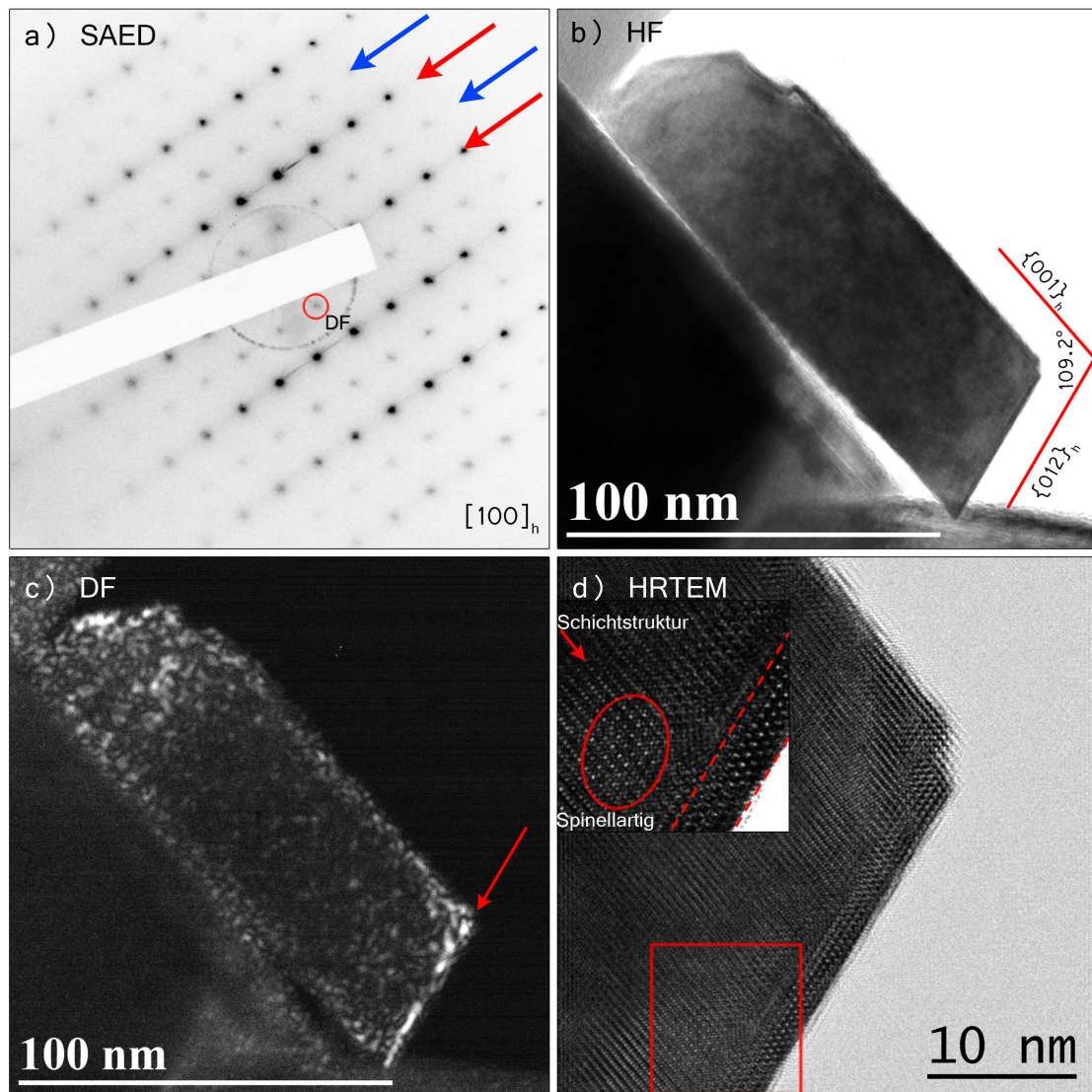


ABBILDUNG 4.58: TEM-Analyse von 70 mal zyklisiertem CP55-2. a) $[100]_h$ SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinellartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

Dem SAED-Muster ist aufgrund der Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen zu entnehmen, dass auch in der CP55-2-Probe nach dem 70. Zyklus noch eine Überstruktur auf der Übergangsmetalllage vorhanden ist. In DF1 ist der Ursprung der Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ - und $\frac{n}{2}$ -Positionen gleichermaßen angeregt. In DF2 und DF3 sind die beiden Phasen getrennt angeregt dargestellt. Genau wie bei den zuvor gezeigten TEM-Analyse von MS55 ist eine Unterscheidung zwischen Li_2MnO_3 - und Übergangsmetall-Überstrukturelementen nicht eindeutig möglich. Es wird aber aufgrund der fortgeschrittenen Zyklierung, wie für CP55-1 und MS55, von einer Überstruktur der Übergangsmetalle ausgegangen.

Zusammenfassung - Die TEM-Analyse der zyklisierten CP55-2-Partikel hat gezeigt, dass auch in dieser Probe ein starkes Nanozwillingsvorkommen nach dem Formierschritt

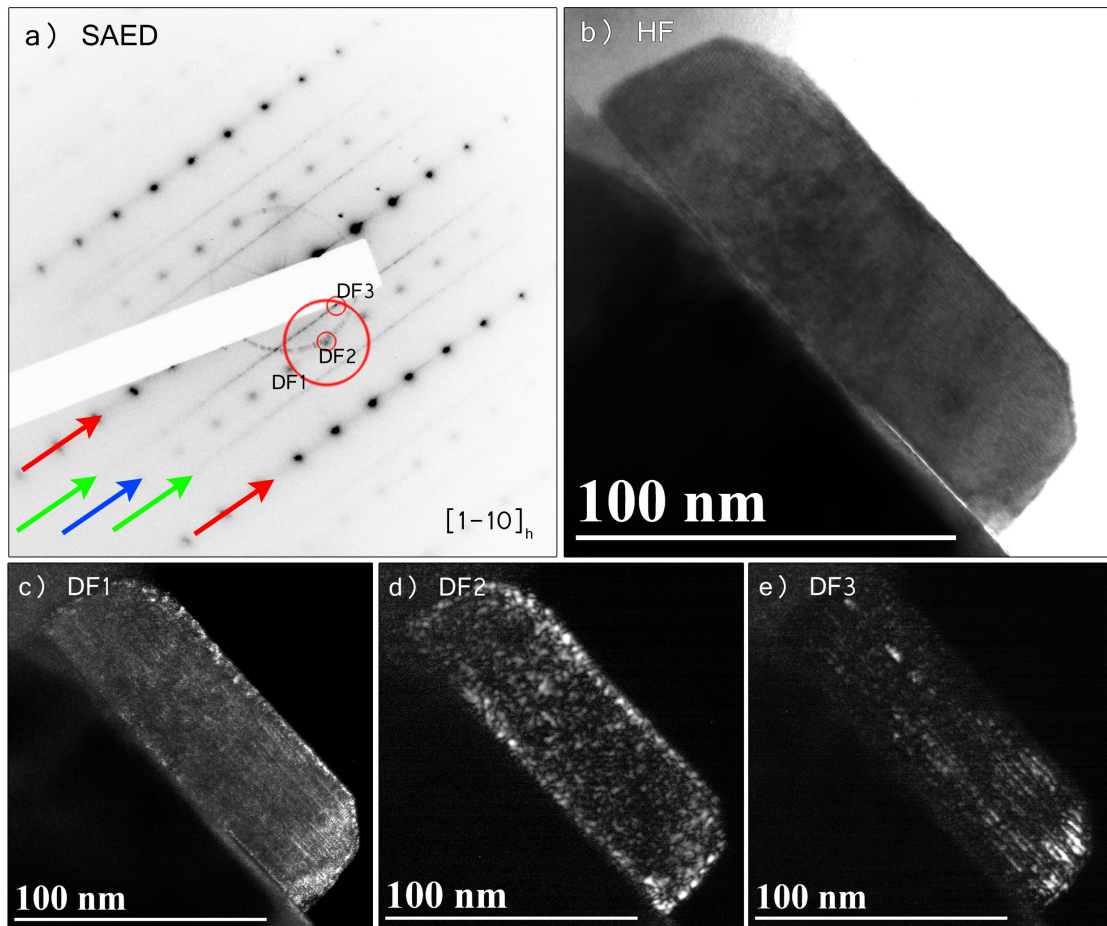


ABBILDUNG 4.59: TEM-Analyse von 70 mal zyklisiertem CP55-2. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinellartiger Komponente, d) DF mit angeregter spinellartiger Komponente und e) DF mit angeregter C2/m-Komponente.

nachgewiesen werden kann. Zwillinge einer einzigen Orientierung sind von ihren Dimensionen nochmal wesentlich kleiner als es aufgrund der DF-Aufnahmen, in welchen ein Reflex auf der $\pi/2$ -Position ausgewählt wurde, zu vermuten ist. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die spinellartige Komponente an den nach dem Wulff-Theorem stabilen Kristallflächen als nahezu geschlossene Oberflächenschicht vorliegt.

TEM-Analyse von CP37

Formierzyklus - Die TEM-Analyse der $[100]_h$ -Zonenachse eines formierten CP37-Partikels ist in Abbildung 4.60 dargestellt. Auch hier wird aufgrund der Analyse der elektrochemischen Daten eine spinellartige Komponente im formierten Zustand ausgeschlossen

(siehe Abschnitt 4.1). Das SAED-Diffraktogramm zeigt die starken Reflexe der $[\bar{1}00]_h$ -Haupttrichtung (rot gekennzeichnet) und zusätzliche, schwächere Reflexe der Zwillingsorientierungen (blau gekennzeichnet). In der DF-Aufnahme sind die Bereiche mit zwillingsartiger Kationenanordnung angeregt, welche formlos und ohne Relation zur Lagenstruktur der Haupttrichtung in dem Partikel vorliegen. Trotz der schlechten Qualität des HRTEM-Musters können einzelne Kontrastbeiträge von spinellartigen und schichtartigen Bereichen unterschieden werden. Der zwillingsartige Kontrast ist in die durch die Haupttrichtung vorgegebene Metrik eingebaut, weshalb auch bei der CP37-Probe davon ausgegangen wird, dass das ccp-O-Gitter durch den Formierzyklus nicht maßgeblich gestört wird. Die HF-Aufnahme zeigt, dass der Partikel den Formierzyklus ohne größere Schäden wie Rissbildung überstanden hat.

Die TEM-Analyse des selben Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.61 ge-

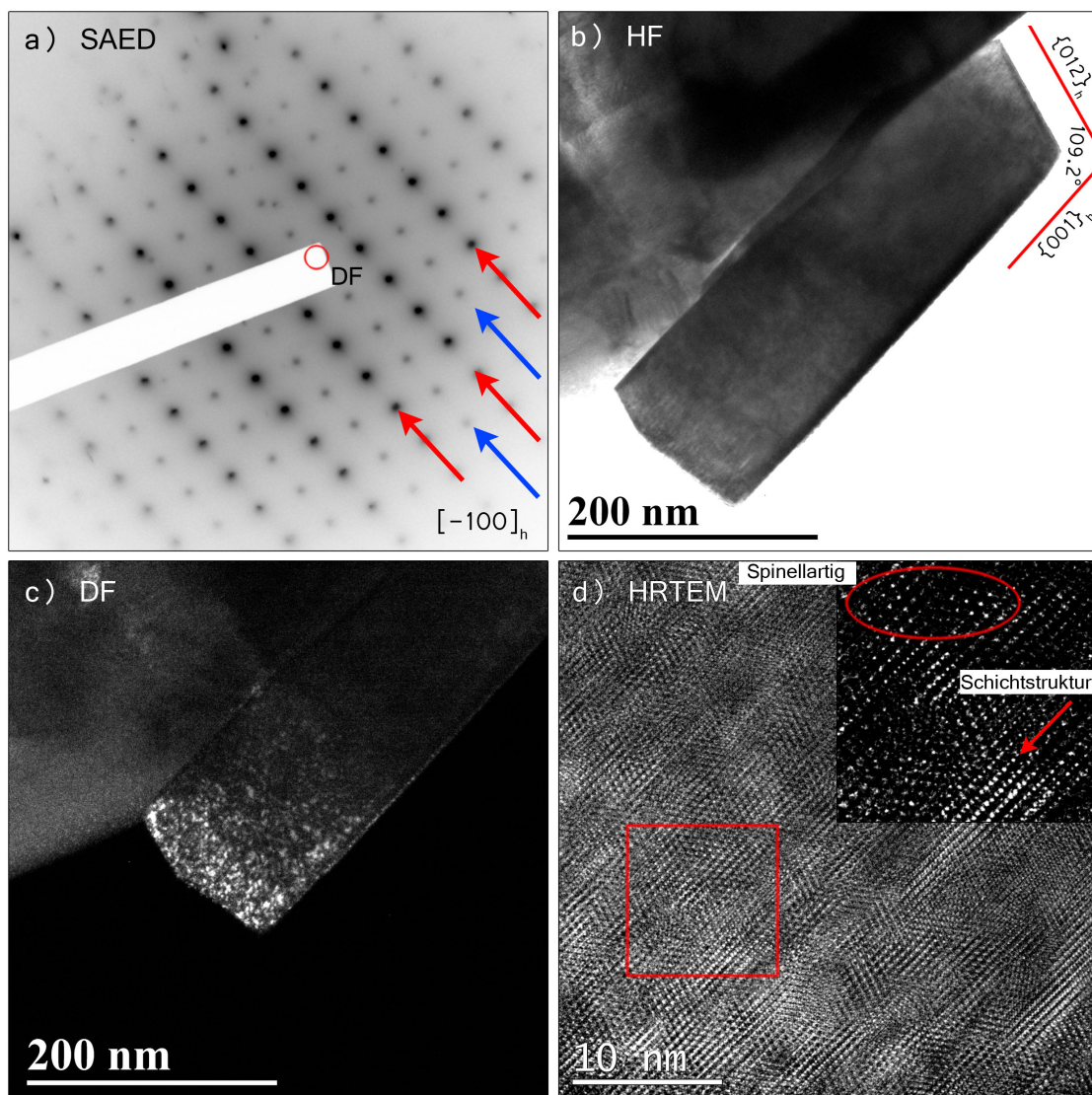


ABBILDUNG 4.60: TEM-Analyse von CP37 nach dem Formierzyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

zeigt. Im SAED-Muster liegen neben den Hauptreflexen der $R\bar{3}m$ -Matrix die Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ - und die in c_h^* verbreiterte Intensität auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen vor. In der DF2- und DF3-Aufnahme sind die Strukturkomponenten mit der Kationenanordnung, welche die Reflexe auf den $\frac{n}{2}$ - und $\frac{n}{3}$ -Positionen verursachen, jeweils isoliert dargestellt. Für DF1 sind beide Strukturkomponenten gemeinsam angeregt, wobei die in DF2 angeregte Komponente deutlich dominanter ist. Das bedeutet, dass die Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen vermutlich nicht durch die stark streuende LiMn_6 -Strukturkomponente erzeugt wird, sondern wahrscheinlich durch die schwächer beugende $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur von Nickel, Kobalt und Mangan verursacht werden. Diese Überstruktur für die NCM-Komponente wurde für die Zusammensetzung von CP37 schon im pristinen Zustand vermutet. Trotzdem ist eine eindeutige Identifizierung, wie auch bei den anderen Proben, leider nicht möglich. Die Qualität der HRTEM-Aufnahme ist nicht besonders gut, trotzdem können Kontrastbeiträge der 2x- und 3x-Periodizität nachgewiesen werden.

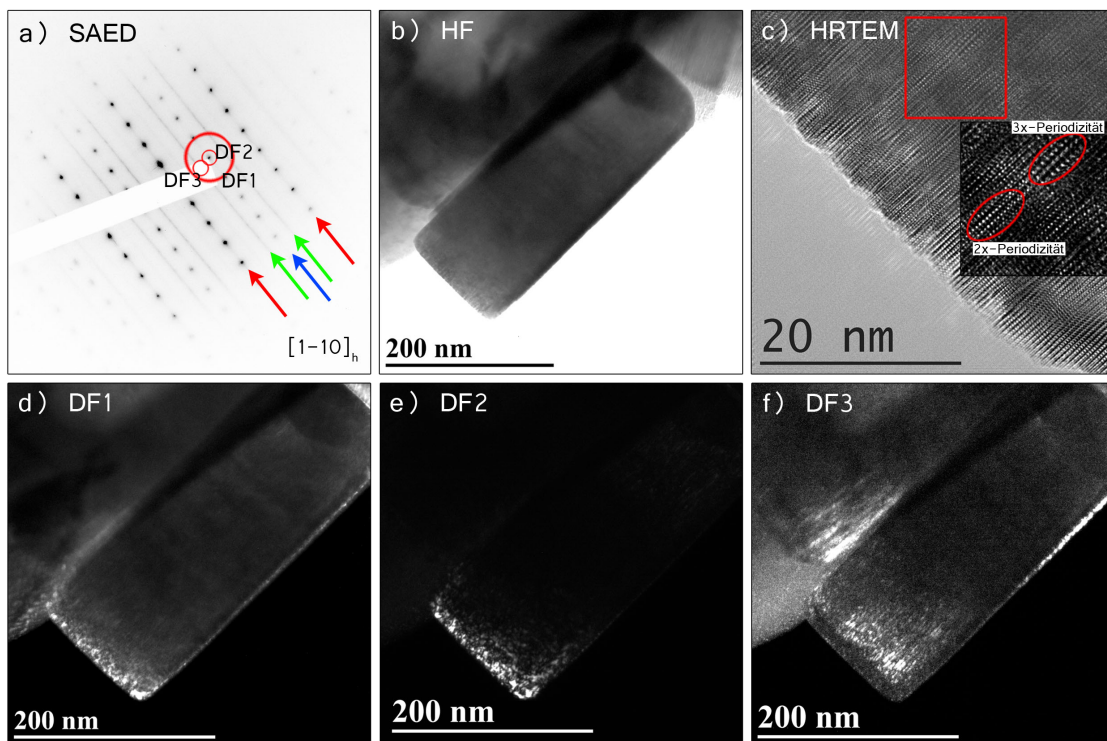


ABBILDUNG 4.61: TEM-Analyse von CP37 nach dem Formierzyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) HRTEM, d) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und zwillingartiger Komponente, e) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger und f) DF mit angeregter C2/m-Komponente.

Fünfter Zyklus - Die TEM-Analyse eines fünf mal zyklerten CP37-Partikels ist in Abbildung 4.62 gezeigt. Das SAED-Muster zeigt nur Reflexe der $[100]_h$ -Hauptorientierung ohne spinell-/zwillingsartige Zwischenreflexe. Dieser Befund ist experimentell bedingt,

da mit der Feinbereichsblende ein Bereich mit geringem Anteil dieser Strukturkomponente ausgewählt wurde. Die DF-Aufnahme zeigt jedoch eine spinellartige Oberflächenschicht auf der $(012)_h$ -Partikeloberfläche und formlose Nanodomänen, welche über den Partikel verteilt vorliegen. Anhand der HRTEM-Aufnahme wurde für die spinellartige Oberflächenschicht eine Dicke von 2,2 nm gemessen.

Die TEM-Analyse des Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung 4.63 gezeigt

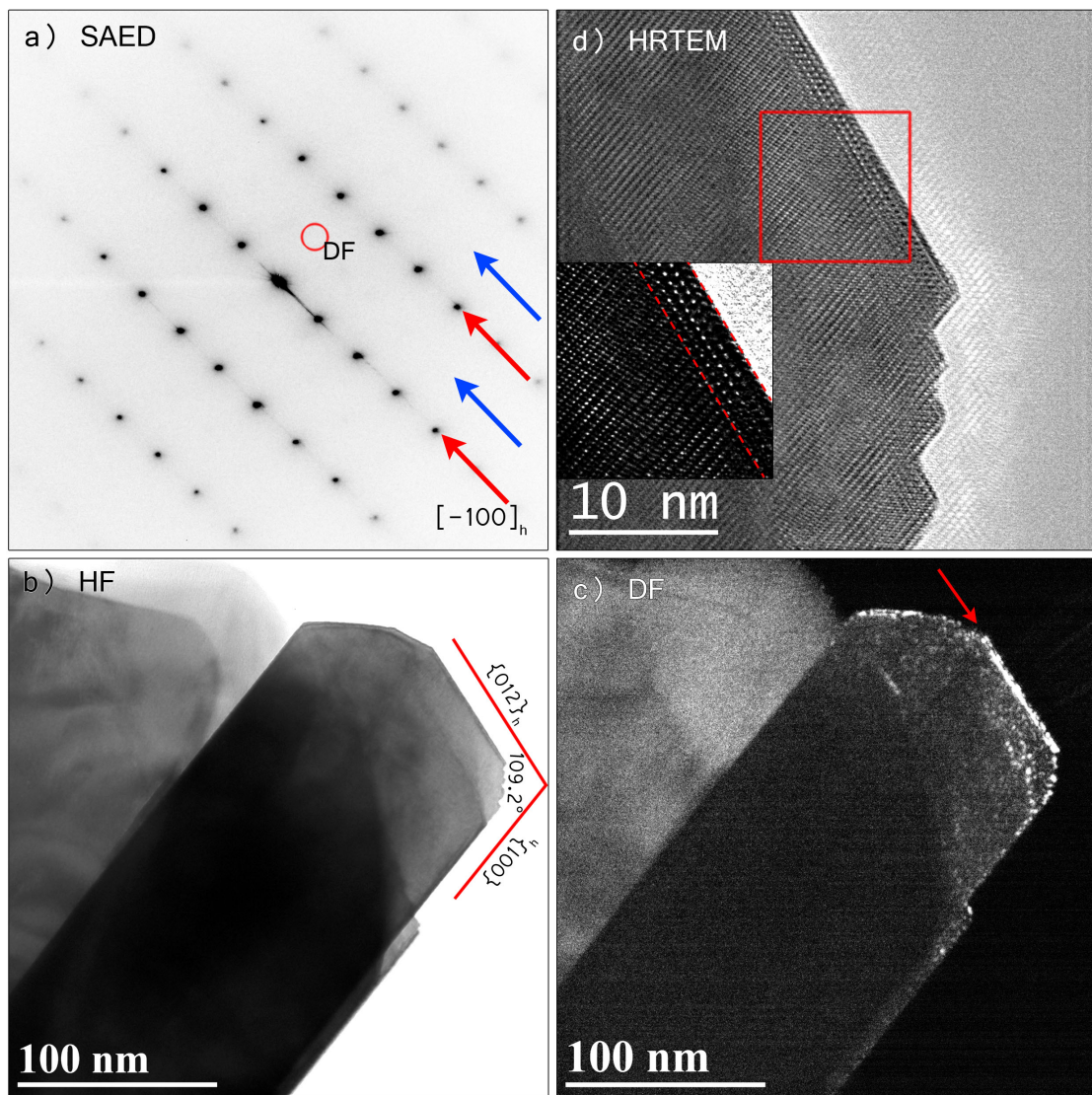


ABBILDUNG 4.62: TEM-Analyse von CP37 nach dem fünften Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF und d) DF mit angeregter spinell-/zwillingartiger Komponente.

und kommt zu einem ähnlichen Ergebnis wie für den formierten CP37-Partikel. In dem Elektronenbeugungsmuster werden die spinell-/zwillingartigen Reflexe auf den $n/2$ -Positionen und die verbreiterte Intensität für die 3x-Periodizität auf der Übergangslage auf den $n/3$ -Positionen detektiert. Auch in dieser Blickrichtung sind die Reflexe auf den $n/2$ -Positionen aus experimentellen Gründen in ihrer Intensität nicht repräsentativ für den ganzen Partikel. In der DF-Analyse sind die verschiedenen Komponenten gemeinsam

(DF1) und getrennt gezeigt (DF2 - spinell-/zwillingsartige und DF3 die 3x-Periodizität). Wie für das formierte CP37 ist die Intensität der Bereiche mit 3x-Periodizität im DF1 relativ zu den spinell-/zwillingsartigen Bereichen weniger intensiv, weshalb auch hier die $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur aus Nickel, Kobalt und Mangan vermutet wird.

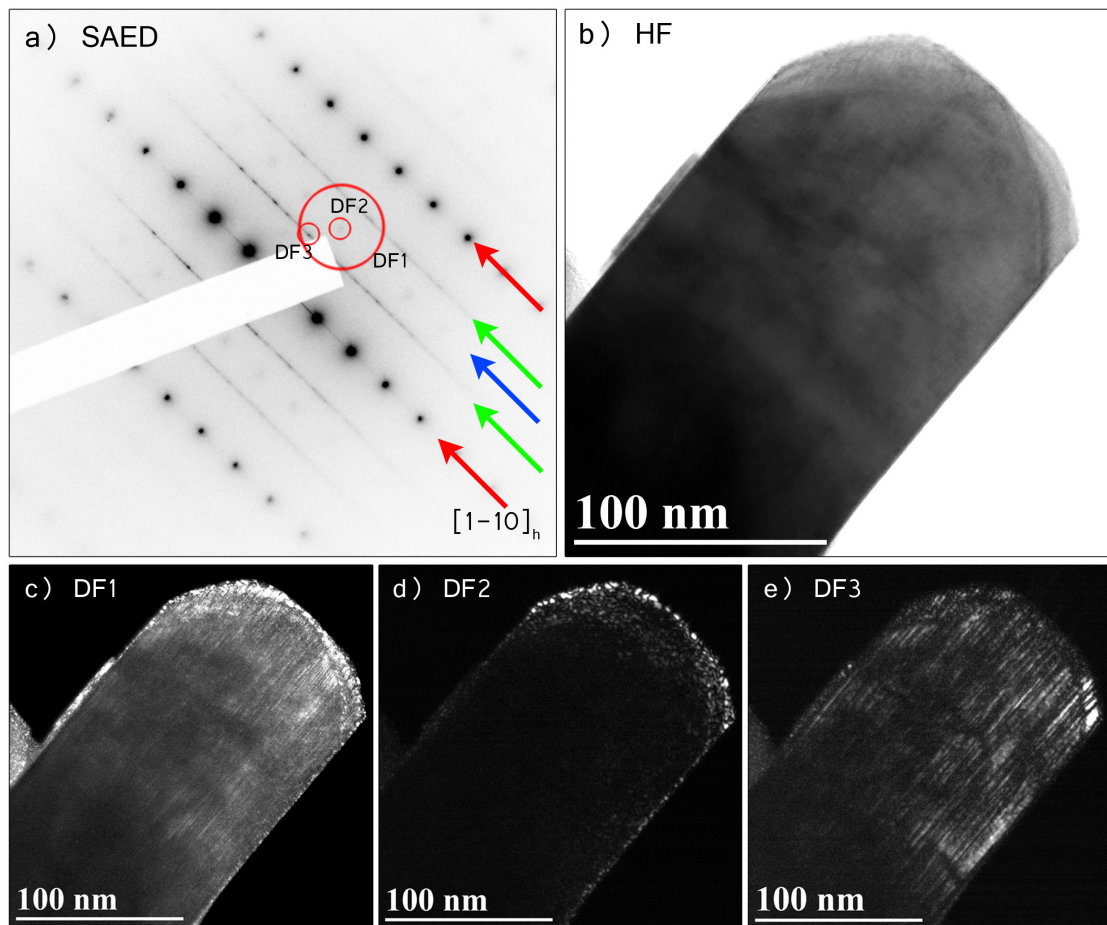


ABBILDUNG 4.63: TEM-Analyse von CP37 nach dem fünften Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingsartiger Komponente, d) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und e) DF mit angeregter C2/m-Komponente.

70er Zyklus - Abbildung 4.64 zeigt die TEM-Analyse eines CP37-Partikels nach 70 Zyklen in $[100]_h$ -Orientierung. Es werden keine wesentlichen Unterschiede zu dem formierten beziehungsweise fünf mal zyklisierten Partikel detektiert. Im CP37-Material ist nach dem 70. Zyklus im SAED-Muster, wie auch bei CP55-2, neben den $R\bar{3}m$ -Haupt- und den spinellartigen Reflexen der Beugungsring der nicht identifizierbaren polykristallinen Phase zu erkennen. Die DF-Aufnahme mit ausgewähltem spinellartigem Reflex zeigt, dass eine nahezu geschlossene Schicht der spinellartigen Kationenordnung an der $(012)_h$ -Oberfläche und über den Partikel als Nanodomänen verteilt existiert. Der HRTEM-Kontrast zeigt einen relativ sauberen $R\bar{3}m$ -Kontrast und die circa 2,3 nm dicke spinellartige Oberflächenschicht.

Abbildung 4.65 zeigt die TEM-Analyse des Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung. Im SAED-

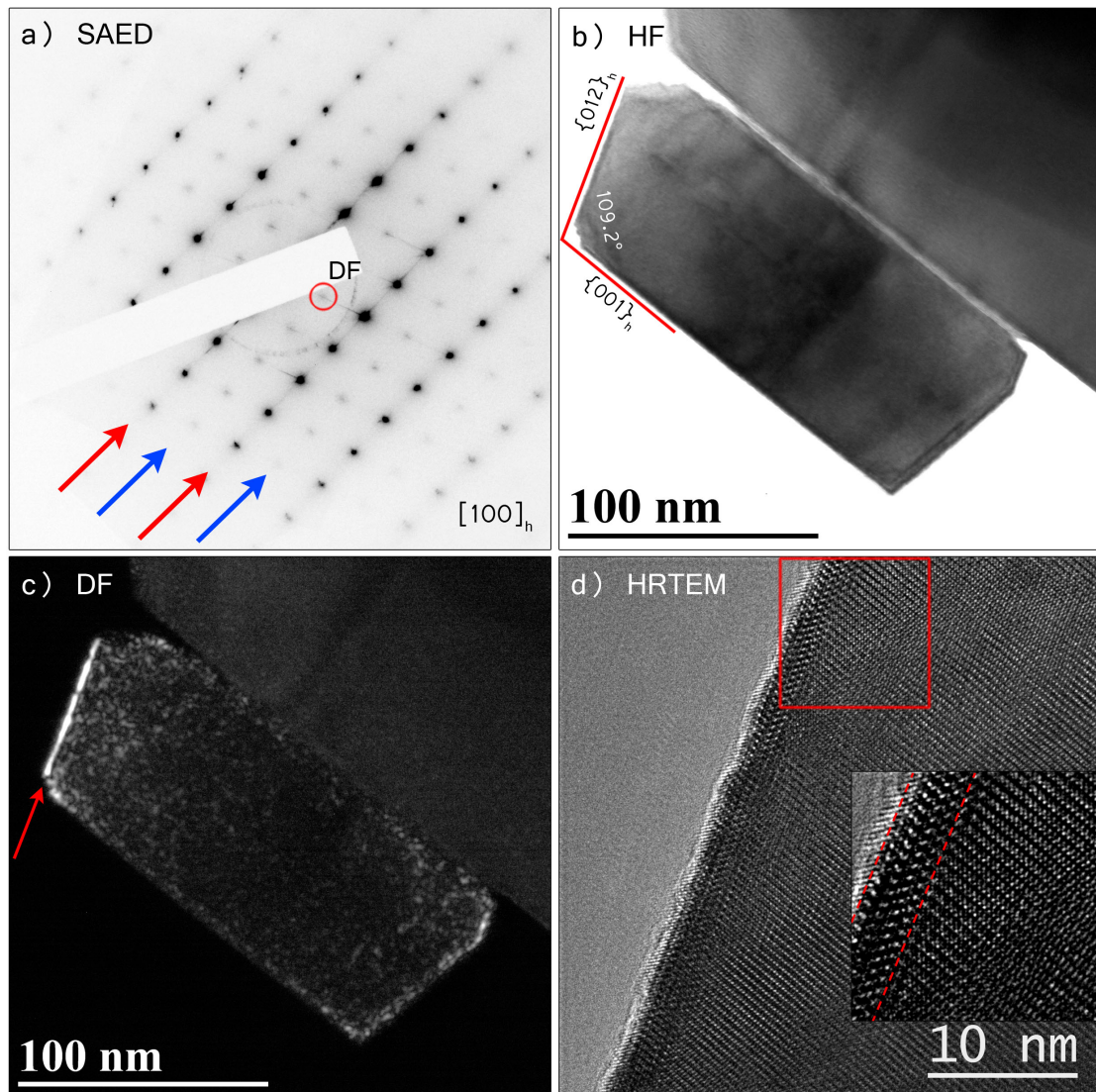


ABBILDUNG 4.64: TEM-Analyse von CP37 nach dem 70. Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinell-/zwillingartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

Muster werden, neben den Reflexen auf den $\frac{n}{2}$ -Positionen, auch für den 70 mal zyklerten CP37-Partikel noch C2/m-typische Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen detektiert. Die Ursache der Überstruktureffekte wird auch für das stark ermüdete CP37 wieder einer Überstruktur aus Übergangsmetallen auf der Übergangsmetalllage zugeordnet. Die DF-Analyse in Abbildung 4.65 c-d) zeigt nur wenig Veränderung zu dem fünf mal zyklerten CP37-Partikel und ist analog zu beurteilen.

Zusammenfassung - Die strukturellen Veränderungen scheinen sich im CP37-Partikel hauptsächlich während des Formierzyklus abzuspielen und im weiteren Verlauf sind keine signifikanten Veränderungen zu beobachten. Den DF-Analysen nach verdichten sich insbesondere für diese Zusammensetzung die Hinweise, dass die C2/m-artigen Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen im SAED vor allem in den höher zyklerten Zuständen nicht mehr

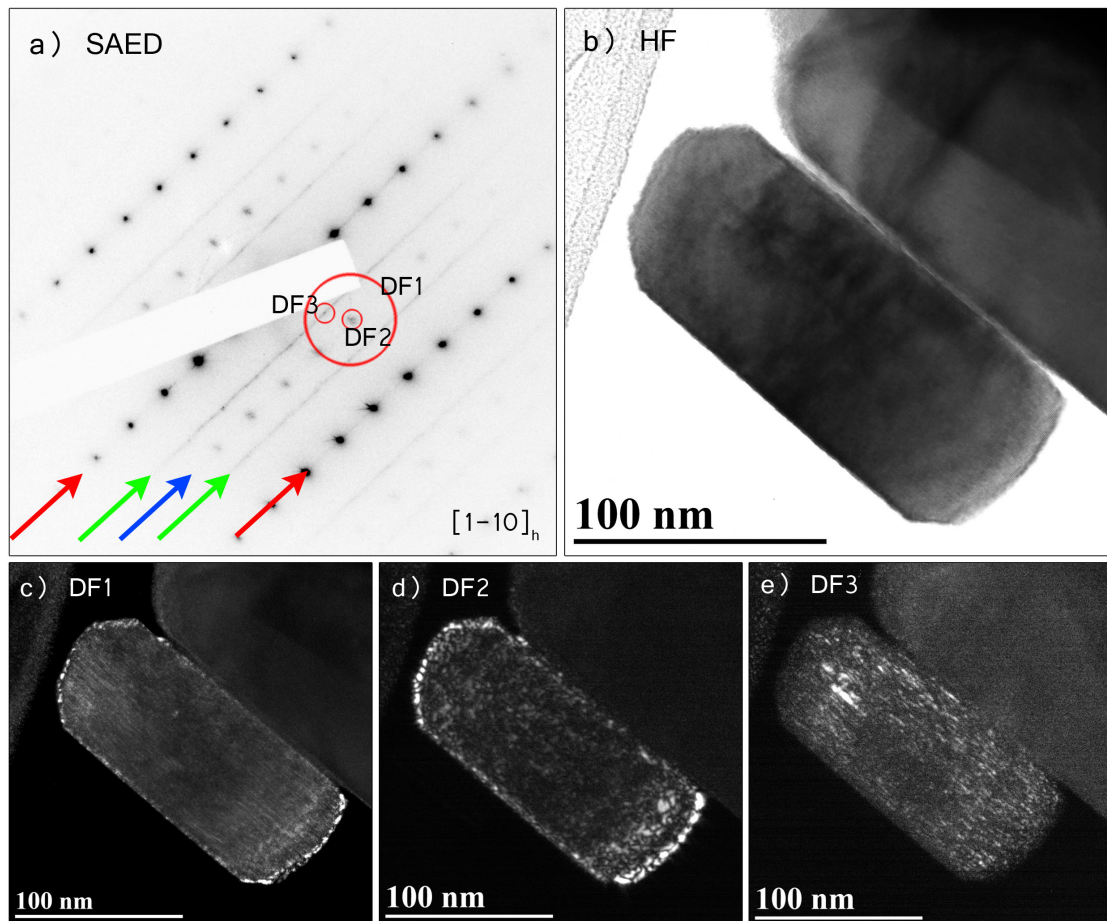


ABBILDUNG 4.65: TEM-Analyse von CP37 nach dem 70. Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinellartiger Komponente, d) DF mit angeregter spinellartiger Komponente und e) DF mit angeregter C2/m Komponente.

durch LiMn_6 -Strukturfragmente erzeugt werden, sondern durch Übergangsmetalle mit einer $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur.

TEM-Analyse von CP73

Formierzyklus - Abbildung 4.66 zeigt die TEM-Analyse eines formierten CP73-Partikels in $[100]_h$ -Orientierung. Anhand der Analyse der dQ/dV -Kurven ist für CP73 davon auszugehen, dass schon im Formierzyklus eine spinellartige Komponente gebildet wird (siehe Abschnitt 4.1.4). Im SAED-Muster können neben den intensiven Reflexen der Hauptorientierung die zusätzlichen spinell-/zwillingartigen Reflexe und der nicht identifizierte Beugungsring nachgewiesen werden. In der HF-Aufnahme ist deutlich Beugungs-contrast zu erkennen, welcher, wie der DF-Aufnahme zu entnehmen ist, durch die spinell-/zwillingartigen Nanodomänen erzeugt wird. Die in der DF-Aufnahme angeregten Bereiche mit spinell-/zwillingartiger Kationen-anordnung zeigen deren gleichmäßige Verteilung über den Partikel. Die formlosen Nanodomänen liegen, wie bei den anderen Proben,

mit Dimensionen im einstelligen Nanometerbereich vor. An der $(012)_h$ -Partikeloberfläche ist eine stark angeregte, geschlossene Schicht der spinell-/zwillingartige Kationenanordnung zu erkennen. Im HRTEM-Muster können Kontrastbeiträge der $R\bar{3}m$ -Schichtstruktur der Nanodomänen mit spinell-/zwillingartigem Charakter gezeigt werden. Dabei ist die Schichtstruktur über die Domänengrenzen hinweg definiert, weshalb von einem kohärenten ccp-O-Gitter auch nach der elektrochemischen Formierung ausgegangen wird. Die TEM-Analyse des selben Partikels in der $[\bar{1}\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist in Abbildung

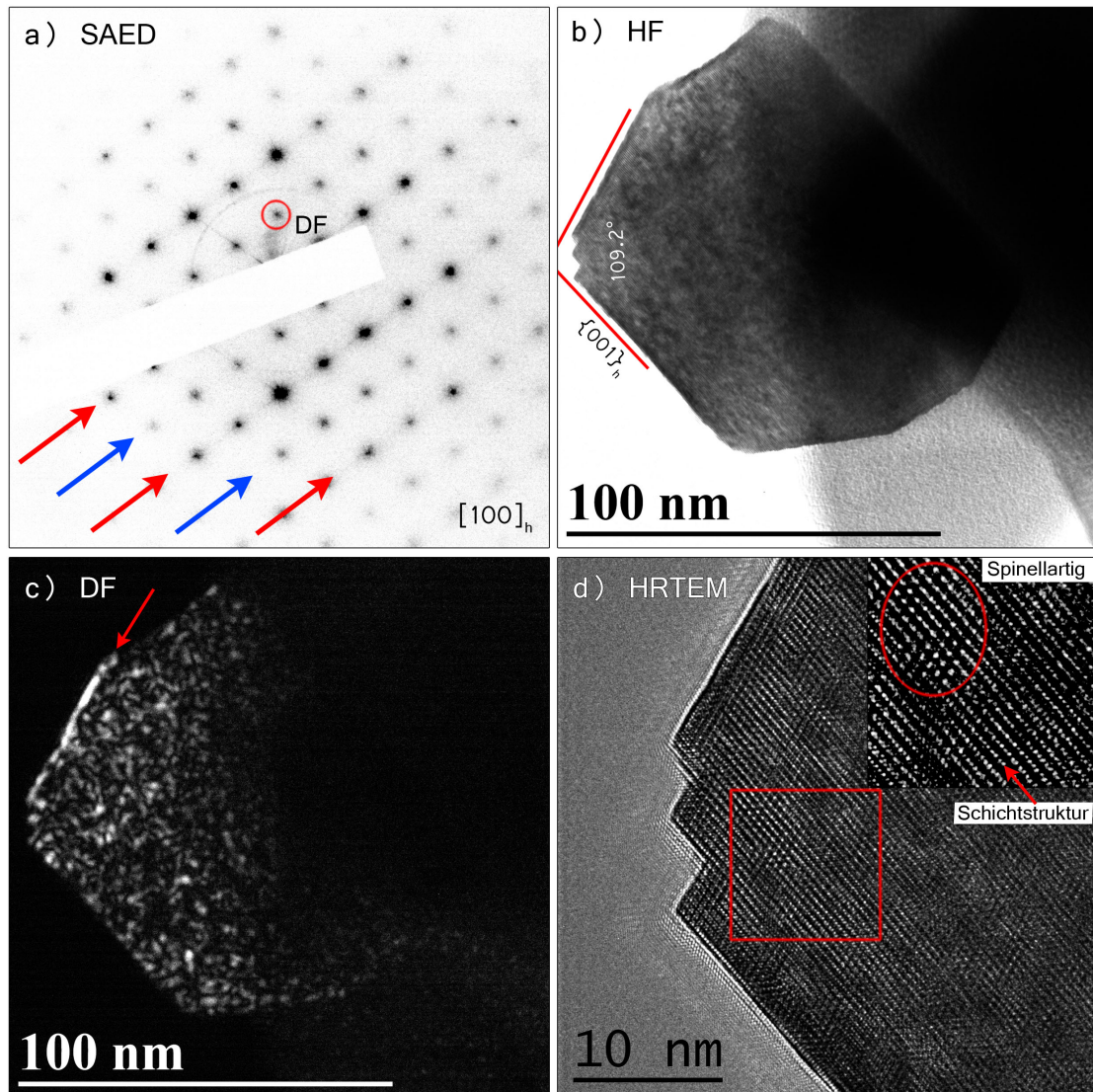


ABBILDUNG 4.66: TEM-Analyse von CP73 nach dem Formierzyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinell-/zwillingartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

4.67 gezeigt. Ähnlich zu der $[100]_h$ -Orientierung zeigt das HF einen starken Beugungs-
kontrast, was mit den im Partikel verteilten Nanodomänen zusammen hängt, wie die
DF-Aufnahme mit ausgewähltem Spinellreflex zeigt. Im SAED-Muster können, im Un-
terschied zu allen anderen untersuchten Materialien, für die 73-Zusammensetzung nach

dem Formierschritt keine C2/m-typischen Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen nachgewiesen werden. Auch in zwei weiteren Partikeln konnte zumindest in der Elektronenbeugung kein Nachweis einer 3x-Periodizität mehr gefunden werden. Das HRTEM-Muster weist lediglich Kontrastbeiträge von 2x-Periodizitäten und der $R\bar{3}m$ -Schichtstruktur nach, die 3x-Periodizität kann nicht mehr detektiert werden (auch nicht in der FFT). Der Formierschritt führt in dieser Zusammensetzung zum vollständigen Verschwinden der C2/m-artigen Reflexe und somit gibt es keinen Nachweis für die Existenz der Li_2MnO_3 -Komponente nach der Formierung. Für diese Zusammensetzung steht das Ergebnis im Widerspruch mit den SRD-Ergebnissen des CP73 Materials, die ganz eindeutig C2/m-Reflexe bis nach dem fünften Zyklus zeigen (siehe Abbildung 4.75). Allerdings sollte beachtet werden, dass bei der TEM-Analyse bevorzugt kleine, elektronentransparente Partikel analysiert werden. Rückstände der Li_2MnO_3 -Komponente werden allerdings eher in den größeren Partikeln erwartet, bei denen die Aktivierung aufgrund der schlechten elektrochemischen Eigenschaften von Li_2MnO_3 gekoppelt mit langen Pfaden für die Ladungsträgermigration (Elektronen wie Lithium-Ionen) möglicherweise gehemmt ist. Das bedeutet, die mit der Methode TEM untersuchten Partikel sind vollständig aktiviert, wohingegen die C2/m-Reflexe im SRD von größeren, nicht vollständig aktivierten Partikeln stammen.

Die Auswertung der dQ/dV -Kurven zeigt schon eine Beteiligung von elektrochemisch aktivem Spinell im Entladevorgang des ersten Zyklus (siehe Abschnitt 4.1.4). Leider wurde auch für das pristine CP73 schon eine spinellartige Komponente im SRD detektiert, weshalb hier das Signal nicht eindeutig auf den Aktivierungsprozess zurückgeführt werden kann. Allerdings ist für diese Zusammensetzung mit ihrem hohen Mangan-Gehalt neben der LiMnO_2 -Formierung auch teilweise eine direkte Umwandlung in LiMn_2O_4 -Spinell, wie für reines Li_2MnO_3 , denkbar. Das komplette Verschwinden der Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen bedeutet jedenfalls, dass Li_2MnO_3 -Komponente in den vollständig formierten CP73-Partikeln nicht mehr nachweisbar ist. Aufgrund des geringen NCM-Gehalts ist auch davon auszugehen, dass in dieser Zusammensetzung die $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur der Übergangsmetalle, durch die massive Kationenumordnung während der Formierung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Es ist auch denkbar, dass diese Überstruktur im pristinen Material nicht vorhanden war, da Nickel und Kobalt möglicherweise für die Ausbildung dieser Überstruktur nicht in ausreichender Menge vorliegt.

Fünfter Zyklus - Abbildung 4.68 zeigt die TEM-Analyse eines fünf mal zyklisierten CP73-Partikels in $[100]_h$ -Orientierung. Im Vergleich zum formierten CP73-Partikel gibt es keine signifikanten Unterschiede. Im SAED-Muster werden die Reflexe der $R\bar{3}m$ -Hauptorientierung, die Reflexe der spinell-/zwillingartigen Komponente und der nicht

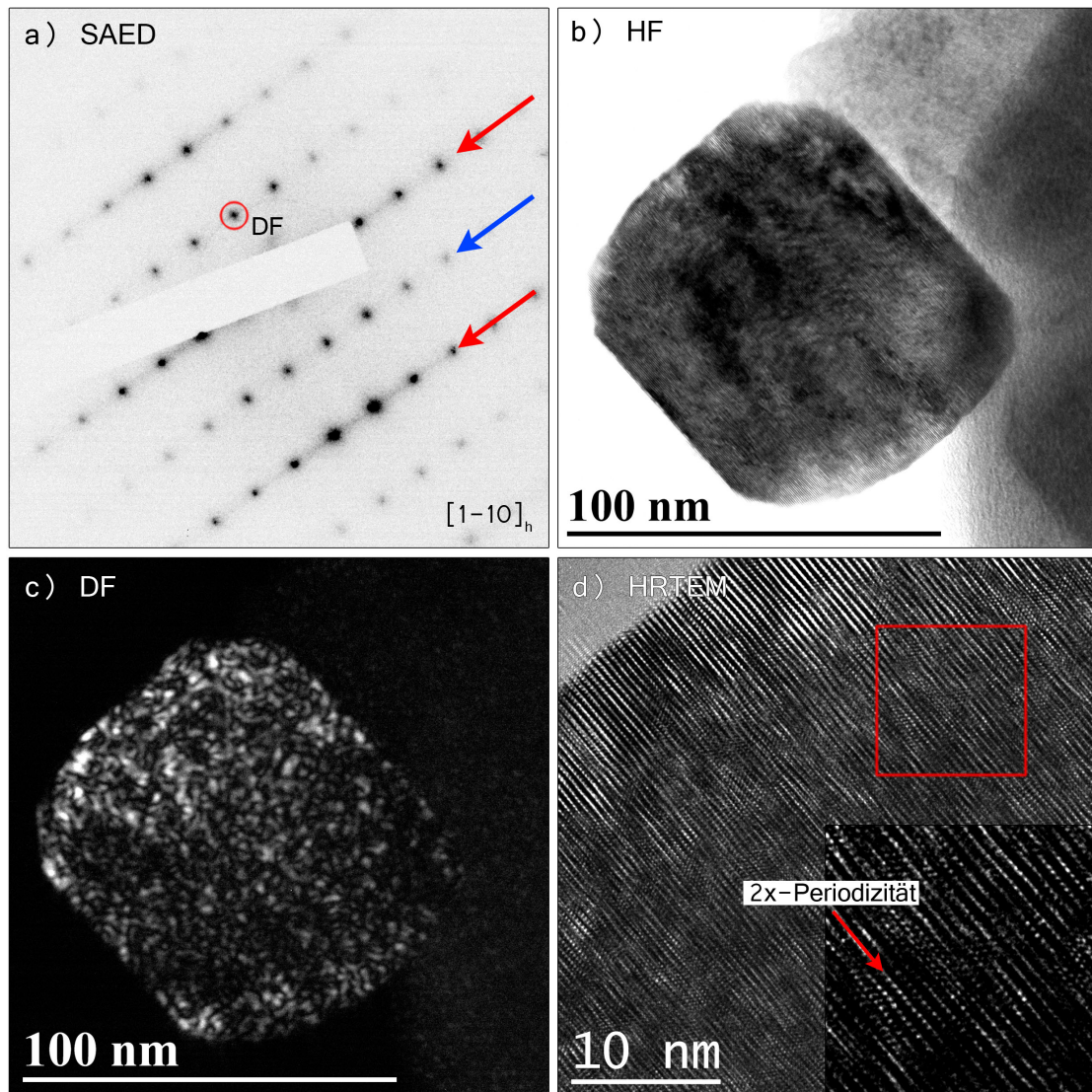


ABBILDUNG 4.67: TEM-Analyse von CP73 nach dem Formierzyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$.SAED-Muster, b) HF, c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

identifizierte Beugungsring detektiert. Die DF-Abbildung mit ausgewähltem spinell-/zwillingartigem Reflex zeigt eine Anregung von gleichmäßig über den Partikel verteilten Nanodomänen und eine geschlossene, stark angeregte Schicht an der $(012)_h$ -Partikeloberfläche. Das HRTEM-Muster zeigt im Detailausschnitt Kontrastbeiträge der $R\bar{3}m$ -Matrixstruktur und der in das ccp-O-Gitter eingebetteten spinell-/zwillingartigen Kationenanordnungen. Ähnlich dem HRTEM-Muster von CP55-2 in Abbildung 4.57 b) ist angrenzend an die glatte $(012)_h$ -Partikeloberfläche eine eher undefinierte Oberfläche zu erkennen.

Auch die in Abbildung 4.69 dargestellte TEM-Analyse der $[1\bar{1}0]_h$ -Zonenachse zeigt keine signifikanten Unterschiede zu dem formierten Partikel. Neben den $R\bar{3}m$ -Hauptreflexen werden lediglich die Reflexe auf den $n/2$ -Positionen und der Beugungsring detektiert. Die

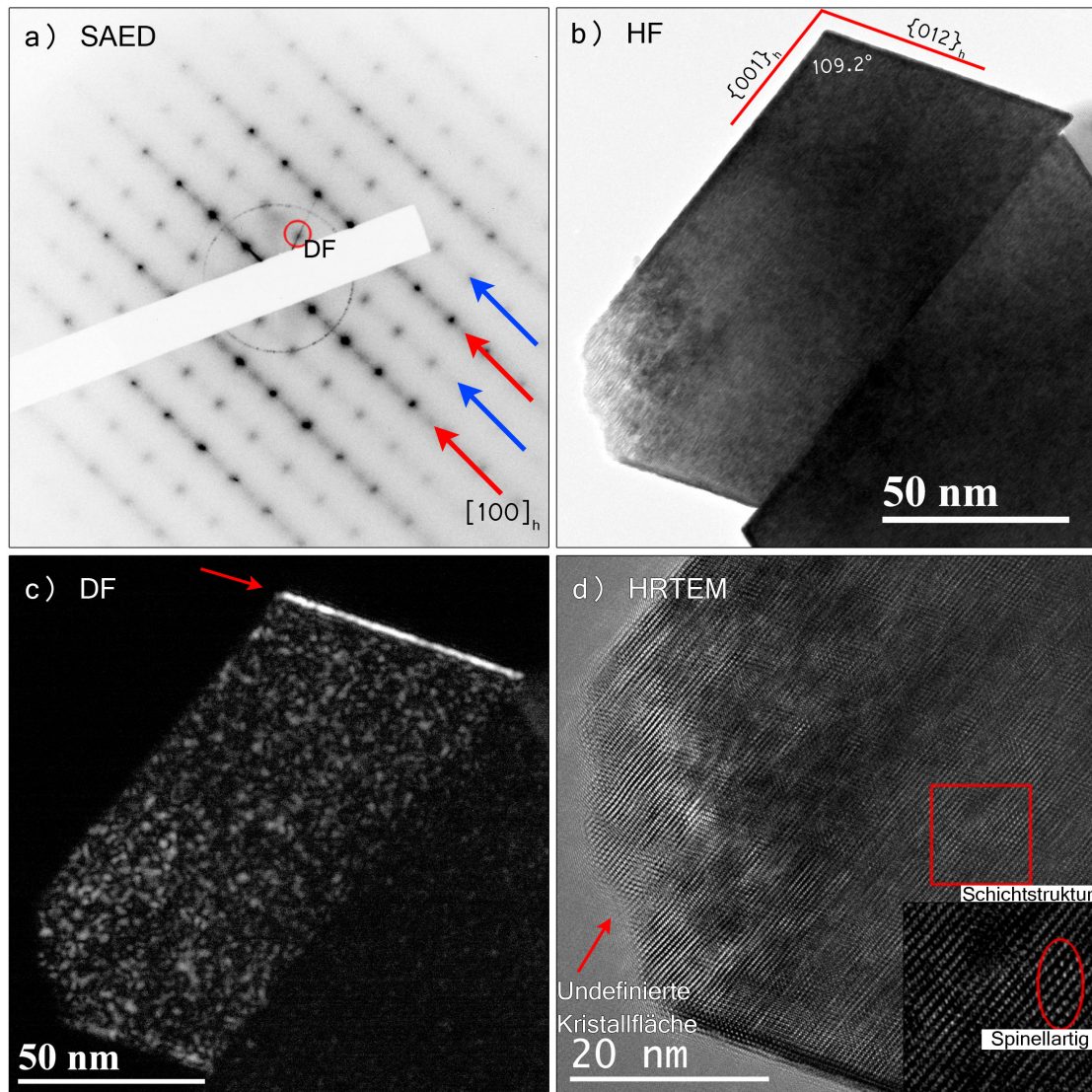


ABBILDUNG 4.68: TEM-Analyse von CP73 nach dem fünften Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HF, c) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente und d) HRTEM-Analyse.

C2/m-typischen Reflexe auf den $\frac{n}{3}$ -Positionen fehlen auch hier. Die DF-Aufnahme mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Phase zeigt deren gleichmäßige Verteilung in Nanodomänen über den ganzen Partikel.

70er Zyklus - Die TEM-Analyse eines 70 mal zyklerten CP73-Partikels in $[110]_c$ -Orientierung ist in Abbildung 4.70 dargestellt. Das SAED-Muster zeigt deutliche Spinellcharakteristik mit annähernd korrekter Intensitätsverteilung für die Reflexe. Aus diesem Grund wurde die Orientierung mit der $[110]_c$ -Zonenachse angegeben. Eine Indizierung der einzelnen Reflexe kann der JEMS-Simulation in Abbildung 4.11 c) entnommen werden. Die alternative Indizierung mit der $[100]_h$ - und $[\bar{1}00]_h$ -Zonenachse ist auch möglich (Hauptreflexe der beiden Orientierungen sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet), allerdings existiert hier keine dominante Hauptorientierung. Das HRTEM-Muster zeigt auf

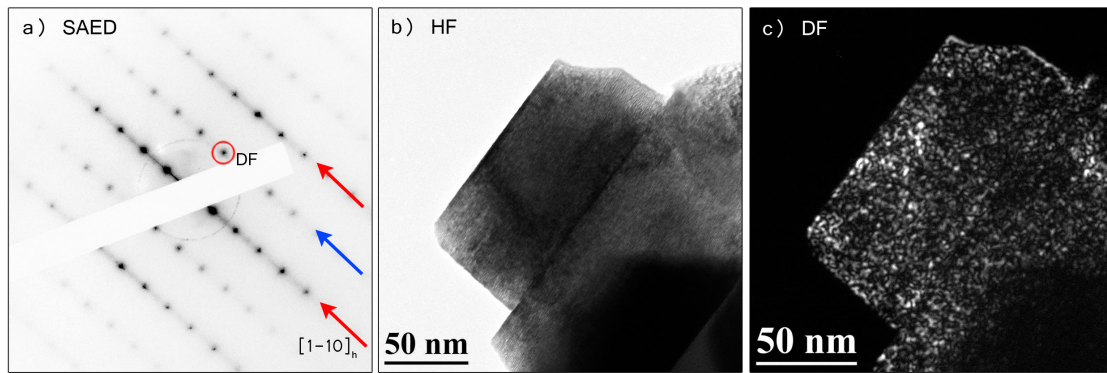


ABBILDUNG 4.69: TEM-Analyse von CP73 nach dem fünften Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF, und c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingartiger Komponente.

Basis des kohärenten ccp-O-Gitters Kontrastbeiträge von Spinell und den beiden $R\bar{3}m$ -Orientierungen, was als Nanozwillingen gedeutet werden kann.

Die TEM-Analyse eines anderen CP73-Partikels in $[1\bar{1}0]_h$ -Orientierung ist Abbildung 4.71 dargestellt. Die Reflexe im SAED sind relativ schwach, was daran liegt, dass der Partikel sehr klein ist und nur ein geringes Volumen des Partikels mit der SAED-Blende erfasst werden konnte, da ansonsten Reflexe der umliegenden Partikel im SAED sichtbar wären. Auch hier liegen neben den Reflexen der Hauptstruktur nur die spinell-/zwillingsartigen Reflexe auf den $n/2$ -Positionen vor. Die DF-Aufnahme sieht etwas anders aus als die Aufnahmen der vorherigen Partikel, weil in diesem Fall mit der Kontrastblende zwei spinellartige Reflexe anstelle eines einzigen gewählt wurden. Die spinellartigen Kationenarrangements liegen wie für den formierten und fünf mal zyklisierten Partikel mit nanoskaligen Dimensionen gleichmäßig verteilt im Partikel vor.

Zusammenfassung - Die TEM-Analyse an elektrochemisch ermüdeten CP73-Partikeln konnte zeigen, dass es bei einer vollständigen Aktivierung des Partikels zu einem Verschwinden der Li_2MnO_3 -Komponente beziehungsweise der $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstrukturreflexe kommt. Zusätzlich konnte zwillingsartiger Kontrast im HRTEM isoliert werden, weshalb auch diese Strukturkomponente mit eingeschlossen werden muss. Prinzipiell lässt sich mit zunehmender Zyklenzahl nach der Formierung keine signifikante Veränderung in der Nanostruktur des Komposits aufgrund der TEM-Ergebnisse mehr nachweisen.

4.3.2 SRD-Rietveldanalyse der zyklisierten Materialien

Die TEM-Analyse hat gezeigt, dass nach der Formierung der Aktivmaterialien eine deutlich veränderte Nanostruktur vorliegt. Dabei scheint das ccp-O-Gerüst trotz der massiven strukturellen Veränderungen weiterhin über den Partikel kohärent zu sein. Es kommt

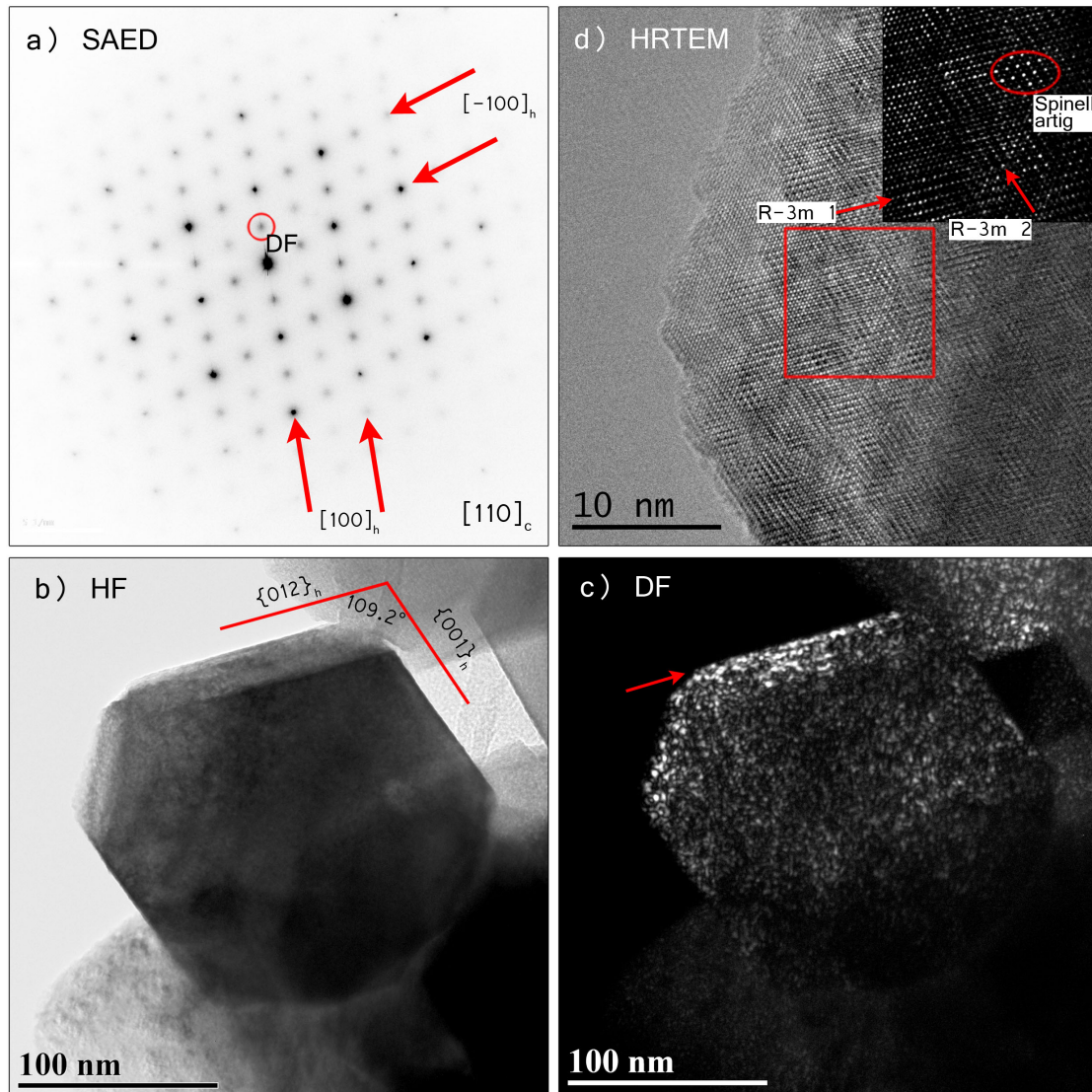


ABBILDUNG 4.70: TEM-Analyse von CP73 nach dem 70. Zyklus. a) $[100]_h$ -SAED-Muster, b) HRTEM, c) HF und d) DF mit angeregter spinell-/zwillingsartiger Komponente eines 70 mal zyklerten CP73-Partikels.

zu einer Umverteilung der Kationen in den Oktaederlücken des kubisch dicht gepackten Sauerstoffgitters, wodurch relativ zur Matrix der $R\bar{3}m$ -Hauptorientierung lokal Domänen vorliegen, die den in Tabelle 4.4 aufgelisteten Zwillingsorientierungen beziehungsweise Spinellorientierungen entsprechen. Dogan et al. haben Daten veröffentlicht, die zeigen dass Übergangsmetallkationen nach der Formierung auch in den Tetraederlücken vorkommen können [71, 104]. Der von ihnen nachgewiesene Anteil ist jedoch sehr gering, weshalb eine Untersuchung der hier präsentierten Daten hinsichtlich Übergangsmetall in den Tetraederlücken nicht durchgeführt wird.

Da ein kohärentes Sauerstoffgitter die gemeinsame Basis dieser lokal unterschiedlich

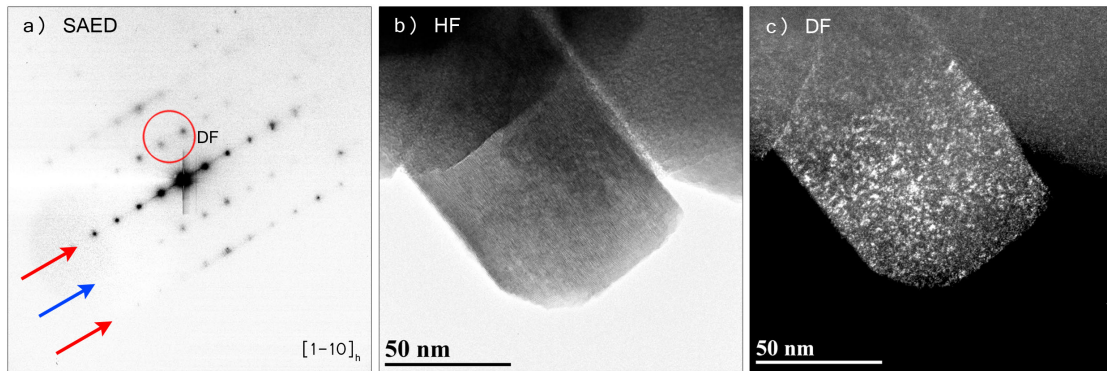


ABBILDUNG 4.71: TEM-Analyse von CP73 nach dem 70. Zyklus. a) $[1\bar{1}0]_h$ -SAED-Muster, b) HF und c) DF mit gemeinsam angeregter C2/m- und spinell-/zwillingartiger Komponente.

ausgeprägten Kationenarrangements ist, ist die Metrik der Strukturelemente sehr ähnlich, was zu nahezu identischen Reflexpositionen im reziproken Raum führt. So ist eine eindeutige Isolierung der beteiligten Strukturkomponenten innerhalb des Partikels aufgrund der stark überlappenden Reflexe in der Elektronenbeugung nicht ohne weiteres möglich. Auch in der HRTEM-Analyse können die Kontrastbeiträge verschiedener Strukturelemente wegen der Überlappungen in Projektionsrichtung nur selten sauber getrennt werden. Eine ähnliche Problematik besteht für die Auswertung der Daten aus der Synchrotron-Pulverbeugung. Schon für den pristinen Zustand ergibt sich in der Rietveldverfeinerung aufgrund der Annahme eines unzureichenden Strukturmodells keine physikalische Grundlage für die verfeinerten Parameter für isotrope Gitterdehnung/Spannung und Kristallitgröße, mit denen die Reflexbreite angepasst wird. Auch die Bewertung der Phasenanteile ist aufgrund der spezifischen Struktureigenschaften von pristinen Lithium-Nanokompositen und der starken Reflexüberlappung der in das Strukturmodell eingehenden Phasen nicht verwendbar. Die Röntgenbeugung ist eine über die Distanz der Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung räumlich und zeitlich mittelnnde Methode. Aus diesem Grund können die in den zyklisierten Materialien kohärent in das Sauerstoffgitter eingebetteten Zwillings- beziehungsweise Spinellnanodomänen nicht aufgelöst werden, da deren Dimensionen im nanoskaligen Bereich deutlich unterhalb der Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung liegen. Deshalb wird in diesem Abschnitt für die Rietveldverfeinerung das in Tabelle 4.13 gezeigte, möglichst einfache Strukturmodell mit der $R\bar{3}m$ -Phase angewandt. In der $R\bar{3}m$ -Phase treten die im formierten Material mit dem TEM nachgewiesenen zwillingsartigen Kationenarrangements mit einer Größe von wenigen Nanometern lediglich als Platzwechsel zwischen der Lithium- und der Übergangsmetalllage in Erscheinung. Dies wird deutlich, wenn man sich die in Abbildung 4.30 gezeigte, in die $R\bar{3}m$ -Matrix eingebettete Zwillingsdomäne betrachtet. Gemittelt über die $R\bar{3}m$ -Aufstellung der Hauptorientierung erscheint der Zwillingsbereich lediglich als Lithium auf der Übergangsmetalllage ($\text{Li}_{\text{ÜM}}$) und Übergangsmetall auf der Lithiumlage (ÜM_{Li}).

Für die Verfeinerung der Besetzungszahlen wurde demnach ein freier Austausch zwischen Nickel auf der Übergangsmetalllage und Lithium auf der Lithiumlage zugelassen. Dabei ist der Wert von Ni_{Li} als stellvertretend für alle Übergangsmetallsorten (Nickel, Cobalt und Mangan) auf der Lithiumlage anzusehen. Da davon ausgegangen wird, dass sich keine Sauerstoffleerstellen während der Formierung bilden, kann die von Tran et al. beschriebene Verdichtung als Rückgang von Lithium und als Anstieg von Mangan auf der Übergangsmetalllage bei deren vollen Besetzung beschrieben werden [58]. Aus diesem Grund wurde das Verhältnis zwischen Mangan und Lithium auf der Übergangsmetalllage freigegeben, um eine mögliche LiMnO_2 -Formierung in das Strukturmodell mit einzubeziehen. In den Synchrotron-Diffraktogrammen der zyklisierten Materialien wurden neue Reflexe detektiert, welche vollständig mit einer zweiten $R\bar{3}m$ -Phase beschrieben werden können. Wie in Abschnitt 4.3.2.1 ausführlich dargelegt wird, kommen die zusätzlichen Reflexe dadurch zustande, dass sich innerhalb einzelner Partikel Domänen mit unterschiedlich langer c_h -Achse aber sehr ähnlichem a_h -Parameter ausbilden. Beim Übergang von zwei Domänen mit gemeinsamer a_h/b_h -Ebene aber unterschiedlichem c_h -Parameter ist eine anisotrope Verspannung entlang der c_h -Achse zu erwarten. Deshalb wurde als weiterer Parameter die anisotrope Verspannung in c_h -Richtung freigegeben. Als Startbedingung wurde eine Besetzung der Übergangsmetalllage entsprechend der nominellen Stöchiometrie des jeweiligen Pulvers gewählt, wobei der Winkelbereich der $C2/m$ -Überstrukturreflexe, da er nicht mit der $R\bar{3}m$ -Symmetrie beschrieben werden kann, nicht in die Verfeinerung mit aufgenommen wurden. Neben den schon beschriebenen Parametern wurde der a_h - und c_h -Gitterparameter und die z-Atomkoordinate der Sauerstoffposition freigegeben, sowie für die Anpassung der Reflexbreite der X- (isotrope Gitterdehnung/Spannung) und Y-Parameter (isotrope Kristallitgröße).

Für den pristinen Zustand wurde eine Verfeinerung mit einer einzigen $R\bar{3}m$ -Phase durchgeführt. Da für die zyklisierten Zustände zusätzliche $R\bar{3}m$ -Reflexe detektiert werden, wurde für deren Verfeinerung das Strukturmodell um eine zweite $R\bar{3}m$ -Phase mit identischer Parameterfreigabe erweitert. Versuche das Strukturmodell um eine dritte $Fd\bar{3}m$ -Spinellphase zu erweitern waren lediglich für MS55 nach 70 Zyklen erfolgreich (von CP73 abgesehen, für das schon im pristinen Zustand Spinell nachweisbar ist). Zur Beschreibung der Reflex-Profilform wurde eine pseudo-Voigt Funktion ($N_{pr} = 7$) verwendet. Die instrumentelle Reflexverbreiterung wurde über ein Referenzdiffraktogramm mit einem LaB_6 -Standard bestimmt. Die Wellenlänge des Verwendeten Röntgenlichts betrug $\lambda = 0,413\,268\text{ \AA}$. Der Untergrund wurde über die Linearkombination von händisch eingetragenen Stützpunkten abgezogen.

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Li _{Li}	3b	0	0	0,5	1 - m
Ni _{Li}	3b	0	0	0,5	m
Mn _{ÜM}	3a	0	0	0	0,54 + n
Li _{ÜM}	3a	0	0	0	0,2 - n
Ni _{ÜM}	3a	0	0	0	0,13
Co _{ÜM}	3a	0	0	0	0,13
O	6c	0	0	0,258 √	1

Freigegebene Strukturparameter

Gittermetrik: a und c

Mit √ gekennzeichnete Atompositionen

Mikrostruktur: X und Y

Anisotrope Verspannung der c_h-Achse

TABELLE 4.13: Strukturmodell für die zyklisierten Materialien. Für das pristine Material wurde nur eine R $\bar{3}m$ -Phase verwendet, ab dem Formierzyklus wurde die Rietveldverfeinerung mit zwei R $\bar{3}m$ -Phasen durchgeführt. Die in dieser Tabelle eingetragenen Besetzungszahlen entsprechen der Zusammensetzung 0,5Li₂MnO₃:0,5NCM. Für die Proben CP37 und CP73 wurden die Besetzungszahlen der Zusammensetzung entsprechend angepasst.

SRD-Analyse von CP55-1

In Abbildung 4.72 sind die experimentellen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme für das CP55-1-Material in den unterschiedlichen Zyklierzuständen inklusive der Simulationen aus der Rietveldverfeinerung und den zugehörigen Differenzplots gezeigt. Für den pristine Zustand wurde mit einer einzelnen R $\bar{3}m$ -Phase verfeinert, die Diffraktogramme der formierten, fünf und 70 mal zyklisierten Materialien wurden aufgrund der zusätzlichen Reflexe mit zwei R $\bar{3}m$ -Phasen verfeinert. Für die Zuordnung werden die zwei Metriken R $\bar{3}m$ -1 und R $\bar{3}m$ -2 definiert, wobei $c_{h-1} > c_{h-2}$ und $a_{h-1} > a_{h-2}$ gelten soll. Das bedeutet, der Reflex bei größeren 2θ -Werten wird der R $\bar{3}m$ -2-Komponente mit der kleineren Elementarzelle zugeordnet wird.

Die Gütefaktoren R_{Bragg} für die jeweiligen Verfeinerungen sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Die relativ niedrigen Werte und auch die geringen Abweichungen im Differenzplot zeigen, dass sich die experimentellen Diffraktogramme mit dem verwendeten Strukturmodell hinreichend gut beschreiben lässt.

In Abbildung 4.73 ist die grafische Auftragung der aus der Rietveldverfeinerung ge-

Zyklus	CP55-1		MS55		CP55-2		CP37		CP73	
Phase	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0		8,07		7,07		8,00		6,47		9,3
1	7,94	8,58	4,64	5,61	5,93	7,55	5,67	6,8	9,25	7,58
5	5,85	5,45	6,35	7,14	5,75	5,84	8,22	9,7	24,4	30,6
70	10,9	7,58	11,1	10,4	10,0	9,89	7,29	7,8	11,2	12,2

TABELLE 4.14: R-Gütefaktoren der R $\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerungen aller Proben.

wonnenen Parameter inklusive Fehlerbalken aufgeführt. Die Datenpunkte wurden mit

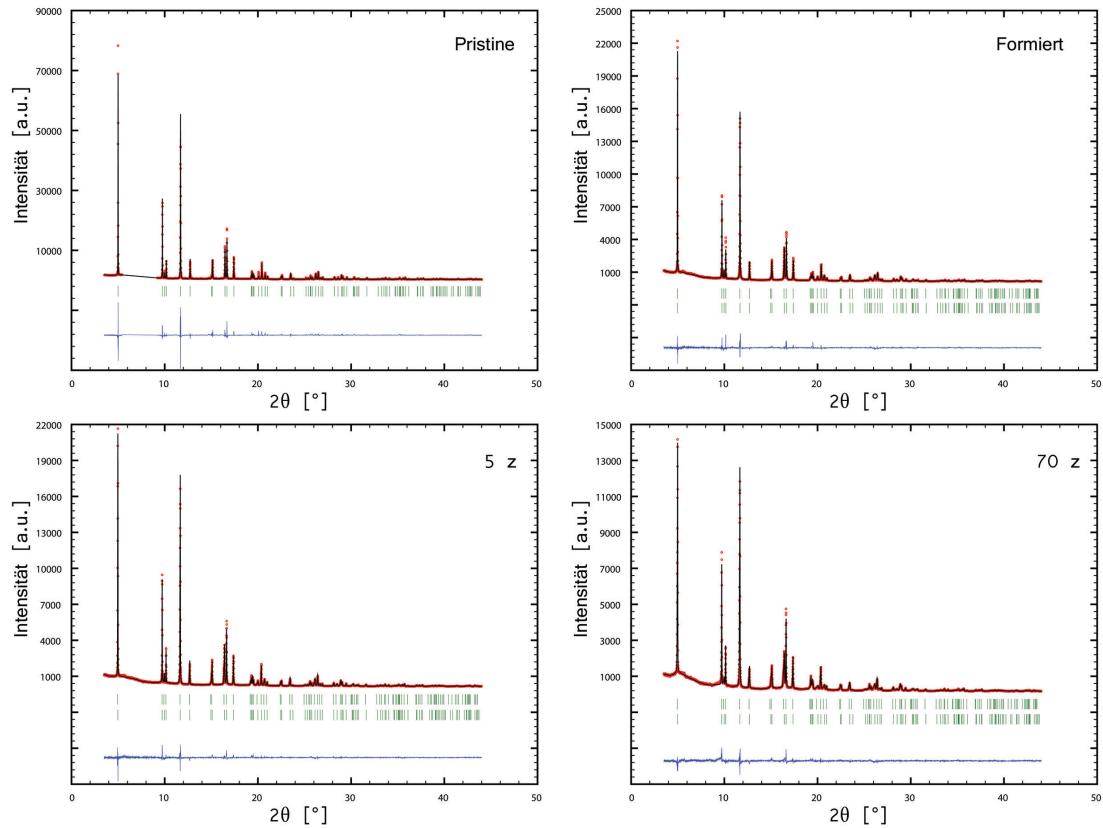


ABBILDUNG 4.72: $R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller CP55-1-Proben.

einer Linie verbunden, um den Parameterverlauf zu verdeutlichen. Es ist zu beachten, dass die Verfeinerung von a_{h-1} mit dem gezeigten Strukturmodell das Diffraktogramm von CP55-1 im formierten Zustand nicht korrekt beschreibt. Der schwache Reflex mit der Kennzeichnung \star in Abbildung 4.75 a) wird durch das Modell in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund wurde a_{h-1} für den formierten Zustand manuell mit $2,861 \text{ \AA}$ an der beobachteten Position festgesetzt. Für die übrigen Zustände wurde a_{h-1} zur Verfeinerung freigegeben. Die Verlängerung der c_h - und a_h -Achsen durch den Formierschritt bis zum fünften Zyklus bedeutet eine generelle Weitung der rhomboedrischen Gittermetrik und Vergrößerung der Elementarzelle. Vom fünften auf den 70. Zyklus kommt es für $R\bar{3}m-1$ zu keiner signifikanten Veränderung von c_{h-1} mehr, c_{h-2} geht sogar etwas zurück.

Die O-z Atomkoordinate gibt Auskunft über den Abstand zwischen den Sauerstoffschichten beziehungsweise dem Sauerstoffabstand zu der Lithiumlage oder der Übergangsmetalllage. Eine Zunahme des Parameters bedeutet einen geringeren Abstand des Sauerstoffs zur Übergangsmetalllage, eine Abnahme einen geringeren Abstand des Sauerstoffs zur Lithiumlage. Theoretisch wäre es so möglich über die Veränderung der O-z Atomkoordinate eine grobe Aussage über die Bindungsverhältnisse zwischen Übergangsmetall und Sauerstoff abzuleiten. Die O-z Atomkoordinate nimmt für $R\bar{3}m-1$ im Formierzklus stark zu, wobei der Parameter mit einer hohen Unsicherheit angegeben ist. Für

$R\bar{3}m-2$ nimmt die O-z Atomkoordinate nur leicht zu. Im weiteren Verlauf zeigt der Parameter für $R\bar{3}m-1$ und $R\bar{3}m-2$ gegenläufiges Verhalten. Aus der Auftragung der O-z Atomkoordinate über der Zyklenzahl kann kein Trend abgeleitet werden. Eine sinnvolle Interpretation der O-z Atomkoordinate ist somit nicht möglich.

Der verfeinerte Wert für Lithium auf der Übergangsmetalllage im pristinen Zustand ist sehr nahe an den von der Stöchiometrie vorgegebenen 20 %, was die gute Übereinstimmung des verwendeten Modells mit der pristinen Struktur zeigt. Nach dem ersten Zyklus ist der Wert für Li_{3a} von $R\bar{3}m-1$ mit circa 80 % unrealistisch hoch angegeben. Die Formierung ist eine irreversible Umwandlung der Struktur bei der unter anderem davon ausgegangen wird, dass die Lithiumplätze auf der Übergangsmetalllage durch Übergangsmetall besetzt werden. Der extrem hohe Wert für Lithium auf der 3a-Lage ist damit nicht zu erklären. Für $R\bar{3}m-2$ sinkt er auf circa 10 %, was einem plausiblen Wert entspricht. Nach dem fünften und 70. Zyklus ist der Lithiumanteil für beide Phasen mit etwas über 12 % angegeben. Nach dem Formierzyklus zeigt sich ein signifikanter Anteil an Ni_{3b} für $R\bar{3}m-2$ auf der Lithiumlage. Dieser sinkt nach dem fünften Zyklus wieder, was physikalisch unsinnig erscheint, da die Migration von Nickel auf die Lithiumlage als irreversibel gilt.

Die Werte für isotrope Spannung steigen leicht für die zyklisierten Materialien, allerdings

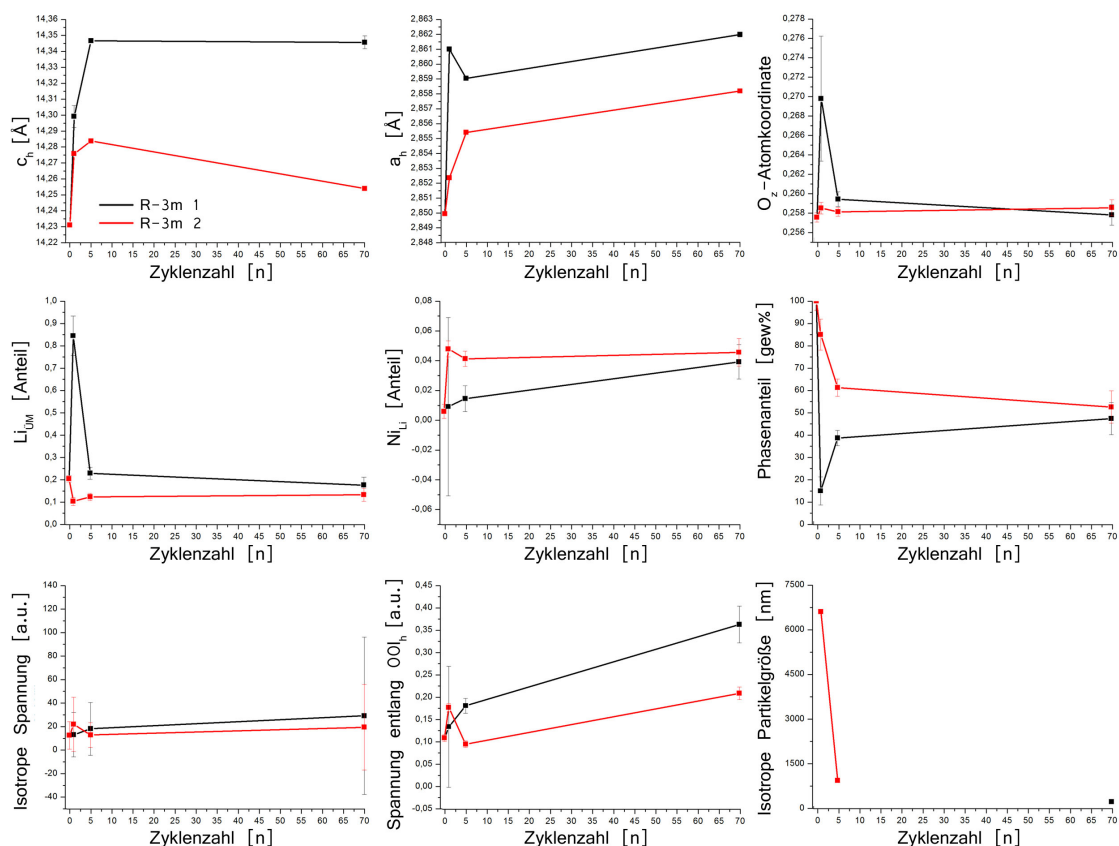


ABBILDUNG 4.73: Parameter aus Rietveldverfeinerung von CP55-1 in allen Zyklierzuständen.

immer im Rahmen der Standardabweichung, welche insbesondere für das 70 mal zyklisierte Material extrem hoch ist. Die anisotrope Spannung entlang $00l_h$ steigt mit zunehmender Zyklenzahl. Für $R\bar{3}m-2$ wird nach der Formierung der Phasenanteil mit circa 85 gew % angegeben. Nach 70 Zyklen liegt er bei 55 gew %, was in etwa dem Li_2MnO_3 -Anteil im pristinen und näherungsweise dem $LiMnO_2$ -Anteil im zyklisierten Material entspricht. Für das pristine Material konnte kein Wert für die Partikelgröße verfeinert werden, da für den Y-Parameter ein Wert nur unwesentlich über Null ermittelt wurde, was einer Kristallitgröße von unendlich entspricht. Auch für $R\bar{3}m-1$ und $R\bar{3}m-2$ konnte in den unterschiedlichen Ermüdungszuständen nicht immer eine Partikelgröße ermittelt werden. Ursache ist auch hier, dass das der Rietveldverfeinerung zugrunde liegende Strukturmodell die Komplexität der realen Kristallite nicht hinreichend beschreiben kann und die physikalische Grundlage für die Beschreibung der Reflexverbreiterung durch die Parameter für isotrope Kristallitgröße und Gitterdehnung nicht gegeben ist. Das Gleiche scheint für die verfeinerten Parameter der Besetzungszahlen und die O-z Atomkoordinate zu gelten, da kein Trend abgeleitet werden kann und es zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen kommt.

In Abbildung 4.74 sind die aus der Rietveldverfeinerung gewonnen Parameter mit durchgehender Freigabe von a_{h-1} für alle Zustände dargestellt. Jetzt wird der mit \star gekennzeichnete Reflex in der Verfeinerung des formierten CP55-1 ignoriert. Dadurch wird zwar ein besserer Ch^2 -Wert erreicht, die R_{Bragg} -Werte der einzelnen Phasen sind mit $R_{Bragg-1} = 8,40$ und $R_{Bragg-2} = 9,15$ jedoch leicht höher. Der Wert für Li_{3a} der $R\bar{3}m-1$ Phase wird nun für den formierten Zustand mit circa 0 % komplett gegenteilig bewertet. Diese Ergebnisse zeigen, dass das simple Strukturmodell mit zwei $R\bar{3}m$ -Phasen nach der Formierung nicht greift, obwohl hinsichtlich aller Reflexlagen mit dem verwendeten Strukturmodell das Diffraktogramm gut beschrieben werden kann. Lediglich für den pristinen Zustand, welcher im Vergleich zu den zyklisierten Materialien einen definierten Aufbau mit relativ einheitlicher Metrik und expliziter Trennung zwischen Lithium- und Übergangsmetallage besitzt, sind die verfeinerten Werte physikalisch sinnvoll.

Für die zyklisierten Materialien kann deswegen im Wesentlichen nur die verfeinerte Metrik guten Gewissens zur Auswertung verwendet werden. Das Beispiel CP55-1 zeigt jedoch, dass sorgfältig überprüft werden muss, ob die entsprechenden Reflexe korrekt beschrieben werden. Für die Phasenanteile ist anzunehmen, dass sie für den formierten und, abhängig von der Probe, für den fünf mal zyklisierten Zustand das Verhältnis von $R\bar{3}m-1$ zu $R\bar{3}m-2$ widerspiegeln. Die Auswertung der dQ/dV -Kurven hat jedoch gezeigt, dass mit zunehmender Zyklenzahl der Anteil an elektrochemisch aktivem Spinell zunimmt. Da dieser in der Rietveldverfeinerung nicht mit eingebunden wurde, jedoch ein beträchtlicher Anteil dieser Komponente im hochzyklisierten Zustand zu erwarten ist, kann die Bewertung der Phasenanteile für die 70 mal zyklisierten Materialien nicht den gegebenen Umständen entsprechen. Aus diesem Grund werden für die übrigen Materialien lediglich

die über die Rietveldverfeinerung ermittelten Metriken von R3m-1 und R3m-2 besprochen.

Auch wenn die mit der Rietveldverfeinerung ermittelten Strukturparameter den phy-

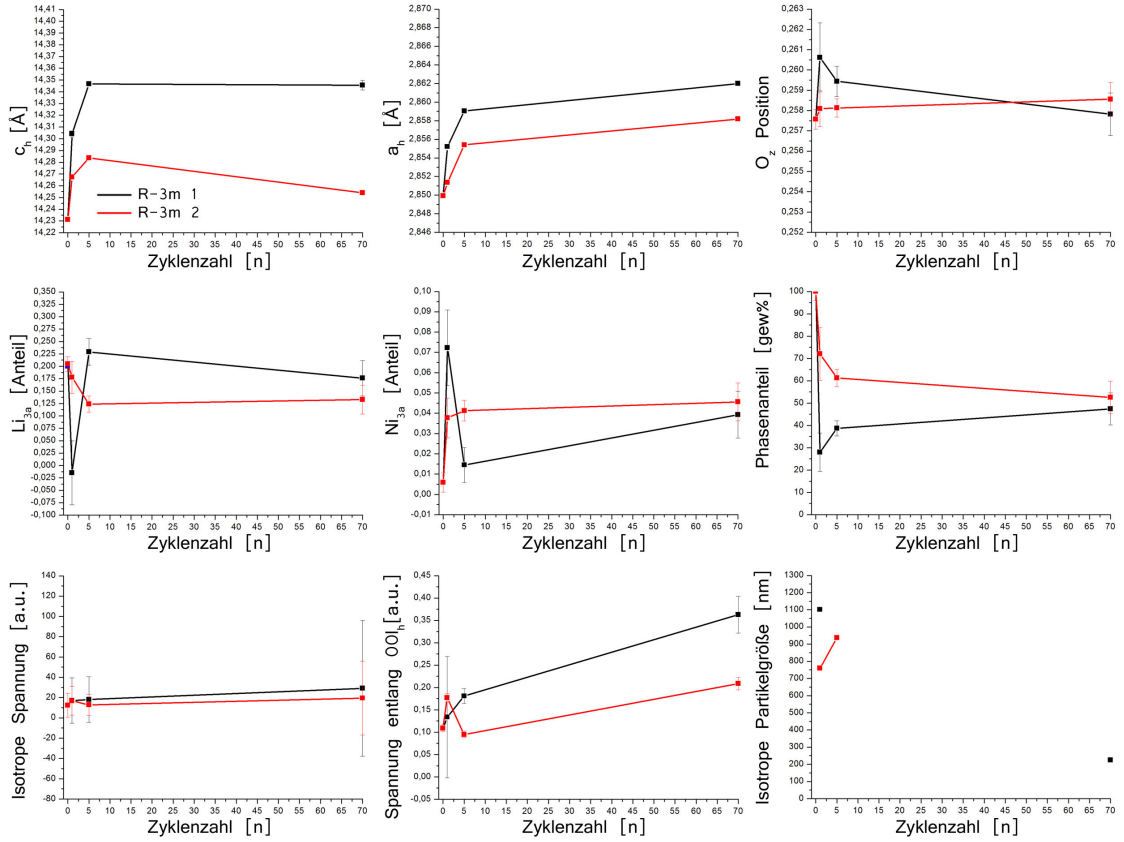


ABBILDUNG 4.74: Parameter aus Rietveldverfeinerung von CP55-1 in allen Zyklierzuständen mit Freigabe von a_{h-1} .

sikalischen Sachverhalt des Nanokomposits nach der Formierung nicht wiedergeben, so zeigt die elektrochemische Beanspruchung der Aktivkeramik trotzdem einen signifikanten Einfluss im SRD und somit eine nachweisbare Veränderung der Struktur. Diese Veränderungen können qualitativ besprochen werden.

Ein Lithium-Übergangsmetallaustausch zwischen der 3a und der 3b Lage zeigt sich nach Ohzuku et al. durch eine Intensitätszunahme des 104_h -Reflexes auf Kosten des 003_h -Reflexes [10, 82]. Wie Abbildung 4.72 zu entnehmen, kommt es zu einer sukzessiven Zunahme des 104_h -Intensitätsmaximums relativ zum 003_h -Reflex mit zunehmender Zyklenzahl, weshalb von einer zunehmenden Kationendurchmischung vermutet werden kann. Eine Trennung des 003_h - und 012_h - beziehungsweise des 018_h - und 110_h -Reflexes beweist eine rhomboedrische Symmetrie. Würden die entsprechenden Reflexe konvergieren, so wäre eine kubische Metrik erreicht. Die klare Trennung der Reflexe in allen gemessenen Zyklierzuständen beweist, dass die rhomboedrische Verzerrung trotz des zu erwartenden hohen Spinellanteils nach dem 70. Zyklus durchgehend vorhanden ist.

In Abbildung 4.75 a) sind die aussagekräftigsten Winkelbereiche der Synchrotron-

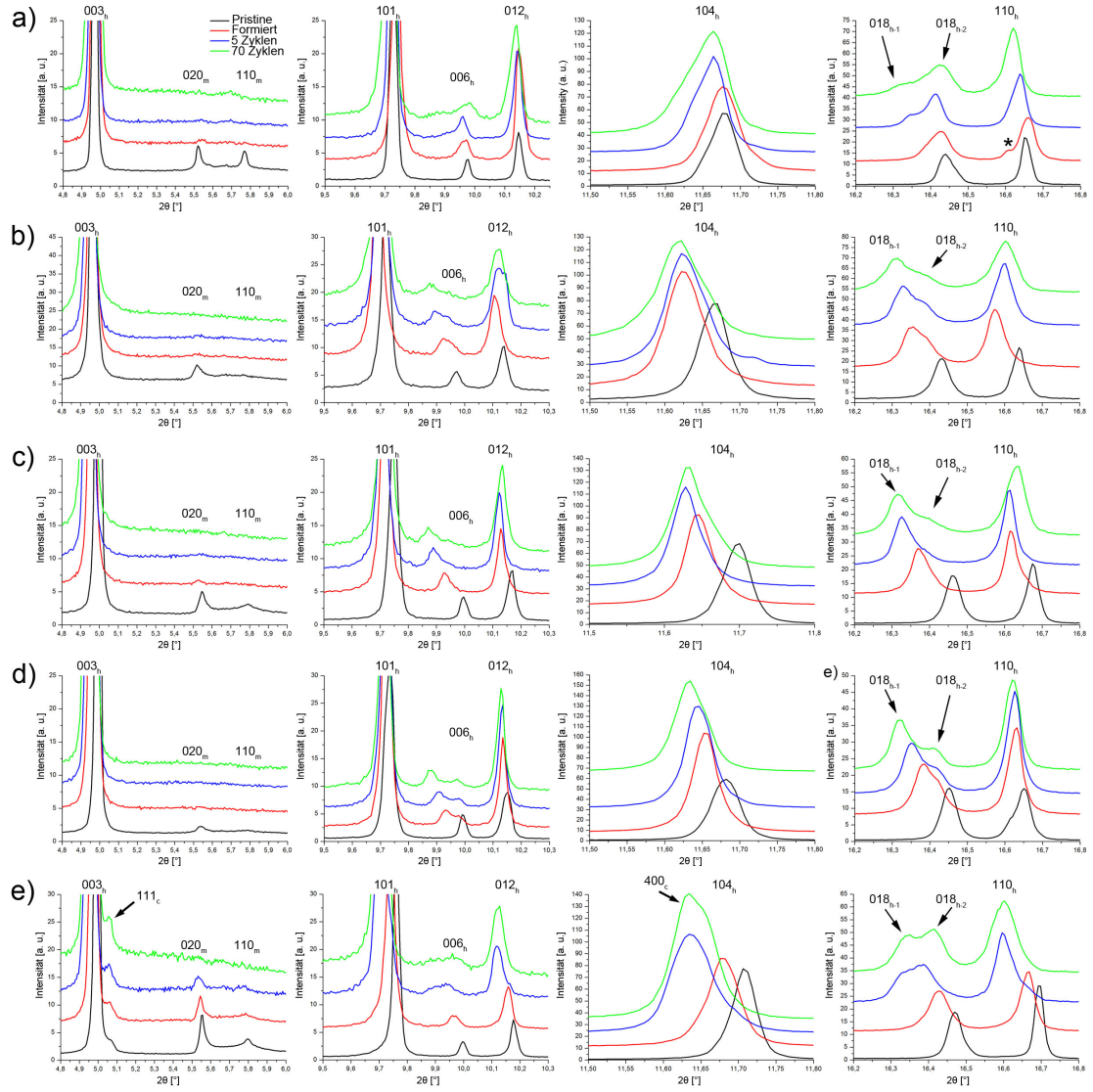


ABBILDUNG 4.75: Detailansichten der wichtigsten Winkelbereiche aus den Synchrotron-Diffraktogrammen aller untersuchten Aktivmaterialien.

Diffraktogramme von CP55-1 im pristinen und in den unterschiedlichen Ermüdungszuständen gezeigt. Das Verschwinden der C2/m-Überstruktureffexe vom pristinen zum formierten Zustand im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ Winkelbereich wurde schon im vorigen Abschnitt 4.3.1 der TEM-Analyse besprochen und ist auf den Verlust der langreichweitigen Ordnung der LiMn_6 -Strukturfragmente durch die Kationenneuordnung während des Formierschritts zu erklären. Das vollständige Verschwinden der C2/m-Überstruktureffexe zeigt allerdings auch, dass das Aktivmaterial in der elektrochemischen Testzelle guten elektronischen Kontakt besaß. Gäbe es einen nachweisbar hohen Anteil nicht kontaktierter Partikel, so wären deren C2/m-Überstruktureffexe auch nach dem Formierzzyklus noch detektierbar. Die Reflexverschiebungen und das Entstehen neuer $R\bar{3}m$ -Reflexe sowie die Reflexverbreiterungen werden anhand der Reflexe in den Winkelbereichen $2\theta = 11,5^\circ$ bis $11,8^\circ$ und $2\theta = 16,2^\circ$ bis $16,8^\circ$ besprochen.

Nach dem Formierzyklus ist für CP55-1 relativ zum pristinen Zustand eine geringe Verschiebung des 018_h -Reflexes mit einer zusätzlichen asymmetrischen Verbreiterung hin zu kleineren Winkeln zu erkennen. Der 110_h -Reflex hingegen ist hauptsächlich verbreitert, zeigt aber einen zusätzlichen schwachen Reflex bei einem geringeren 2θ -Winkel, welcher im Diffraktogramm mit \star gekennzeichnet wurde. Diese partielle Intensitätsverschiebung zu kleineren 2θ -Werten wird als angehende Entstehung der $R\bar{3}m-1$ -Komponente mit der größeren Gittermetrik gewertet. Der 018_h -Reflex zeigt nach dem fünften Zyklus neben einer weiteren Verschiebung zu kleineren 2θ -Werten nun die eindeutige Teilung von 018_h in 018_{h-1} und 018_{h-2} und somit die Existenz von zwei verschiedenen $R\bar{3}m$ -Metriken. Nach dem 70. Zyklus sind 018_{h-1} und 018_{h-2} dann deutlich verbreitert. Vergleicht man die Veränderungen nach der Formierung in CP55-1 mit denen, die für MS55 nach dem Formierzyklus detektiert wurden, so kann gezeigt werden, dass sich $R\bar{3}m-1$ im CP55-1 ähnlich verhält wie MS55. Aus der TEM-Analyse der pristinen Materialien in Abschnitt 4.2.2 ist bekannt, dass ein Volumenanteil von CP55-1 einer Nanokompositstruktur ähnlich zu MS55 und CP55-2 entspricht, wohingegen das übrige Volumen aus monoklinen Blöcken besteht. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass nach der Formierung die im CP55-1 detektierte Intensität für die $R\bar{3}m-1$ -Komponente den ursprünglichen Nanokompositvolumina zugeordnet werden kann und die $R\bar{3}m-2$ -Komponente den ehemals monoklinen Blöcken. Die Entstehung von zwei unterschiedlichen $R\bar{3}m$ -Metriken aufgrund der elektrochemischen Delithiierung und Lithiierung wird in Abschnitt 4.3.2.1 noch mal gesondert besprochen und es werden weitere mögliche Ursachen für das Erscheinen zusätzlicher $R\bar{3}m$ -Reflexe vorgestellt. Für 110_h können nach fünf Zyklen keine zwei Reflexe mehr aufgelöst werden und die Reflexposition liegt zwischen 110_{h-1} und 110_{h-2} des formierten CP55-1. Der 104_h -Reflex im $2\theta = 11,5^\circ$ bis $11,8^\circ$ Winkelbereich ist nach der Formierung verbreitert und zeigt erst nach dem fünften Zyklus eine Verschiebung zu kleineren 2θ -Werten und verbleibt auf dieser Position bis nach dem 70. Zyklus. Die Analyse der dQ/dV -Kurven in Abschnitt 4.1.4 zeigt für CP55-1 deutlich eine spinellartige Charakteristik im 70. Zyklus, weshalb diese Strukturkomponente in den höher zyklisierten Zuständen zu erwarten ist. Allerdings waren sämtliche Versuche eine kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase in die Rietveldverfeinerung mit einzubeziehen erfolglos. Aus den TEM-Ergebnissen geht hervor, dass die spinellartige Komponente in den hochzyklierten Materialien in Domänen mit geringer Größe von circa 5 nm vorliegt. Aufgrund der geringen Größe erscheint es möglich, dass die spinellartige Kationenanordnung durch die kohärente Einbettung in die $R\bar{3}m$ -Matrix ihrerseits rhomboedrisch verzerrt vorliegt. In diesem Fall kann sich keine kubische Metrik ausbilden und exklusive Reflexe einer kubischen Metrik werden unterdrückt. Das Vorkommen von Nanodomänen mit von der $R\bar{3}m$ -Matrix abweichender Kationenanordnung führt allerdings zu Gitterspannungen und den daraus resultierenden Gitterdehnungen, was eine Erklärung für die Reflexverbreiterungen im SRD des 70 mal zyklisierten CP55-1 bietet.

SRD-Analyse von MS55

In Abbildung 4.76 sind die simulierten Synchrotron-Diffraktogramme mit den entsprechenden experimentellen Daten für das unterschiedlich lang zyklisierte MS55-Material inklusive der Differenzplots gezeigt. In Abbildung 4.77 b) sind lediglich die verwendbaren Werte für die Gitterparameter dargestellt. Die zuverlässige Verfeinerung des pristine Materials ergab einen Lithiumgehalt auf der Übergangsmetalllage von 20,9 % und einen Nickelgehalt von 0,5 % auf der Lithiumlage und erfüllt somit die stöchiometrischen Vorgaben sehr gut. Den in Abbildung 4.77 b) über der Zyklenzahl aufgetragenen

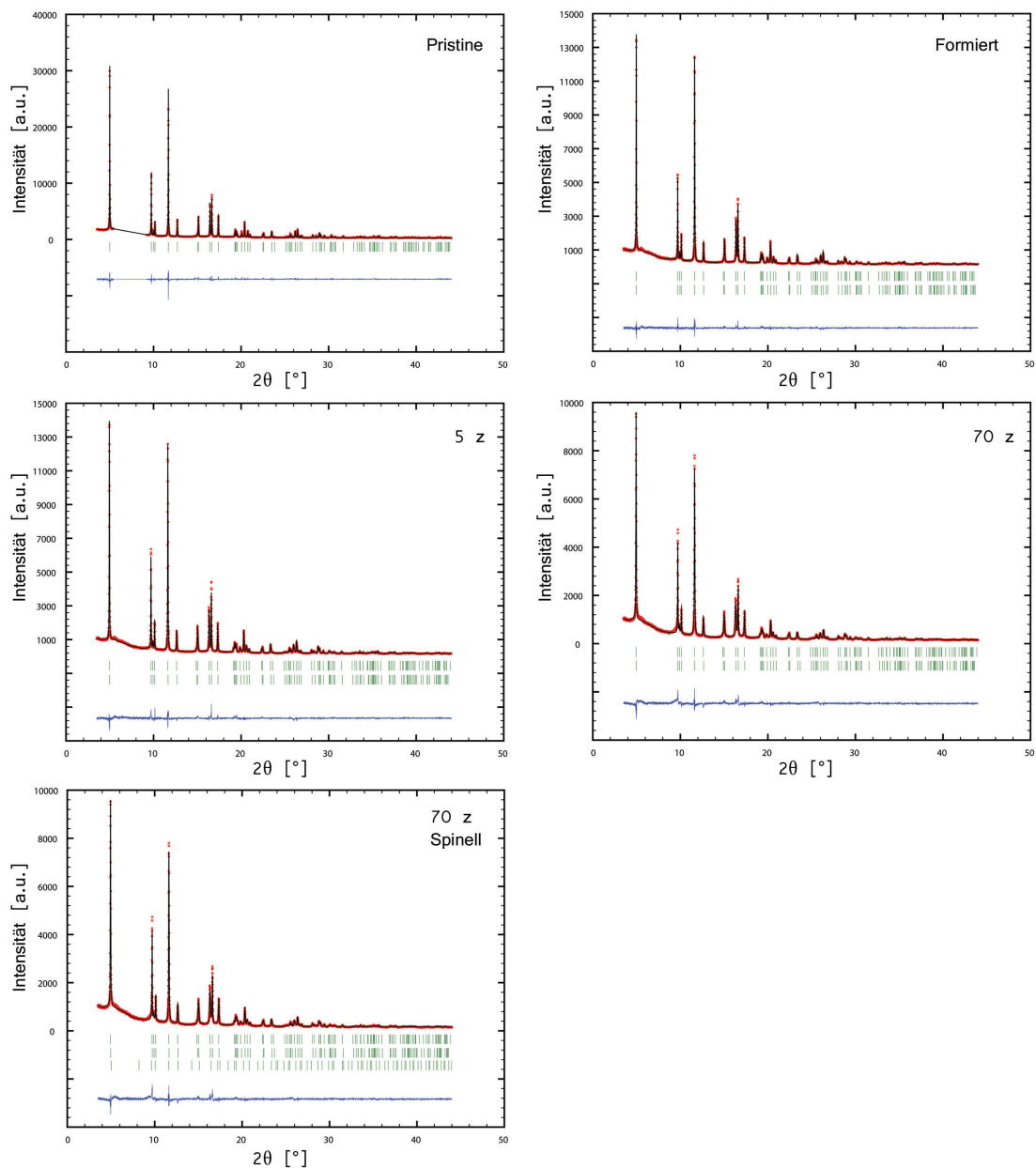


ABBILDUNG 4.76: \bar{R}_m -Rietveldverfeinerung aller MS55-Proben.

verfeinerten Gitterparametern ist zu entnehmen, dass es durch die elektrochemische

Beanspruchung einerseits zu einer allgemeinen Weitung der $R\bar{3}m$ -Gittermetrik und andererseits zu einer Aufteilung in $R\bar{3}m$ -1 und $R\bar{3}m$ -2 kommt. Während c_{h-1} und c_{h-2} nach dem Formierzzyklus mit zunehmender Zyklenzahl weiterhin leicht expandieren, relaxieren die a_h -Parameter vom formierten zum fünf mal zyklerten Zustand wieder zu niedrigeren Werten und sind nach dem 70. Zyklus kaum verändert.

Abbildung 4.76 ist zu entnehmen, dass sich für MS55 das 104_h -Intensitätsmaxima auf

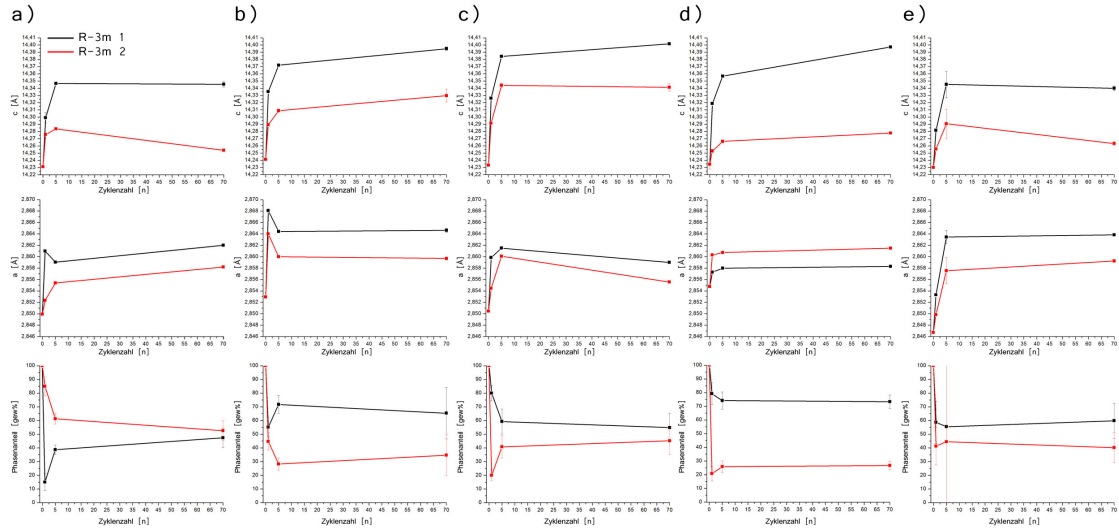


ABBILDUNG 4.77: Grafische Auftragung des c_h - und a_h -Gitterparameters, sowie der $R\bar{3}m$ -1- und $R\bar{3}m$ -2-Phasenanteile über Zyklenzahl von a) CP55-1, b) MS55, c) CP55-2, d) CP37 und e) CP73.

Kosten des 003_h -Intensitätsmaxima vom pristinen zum formierten Zustand erhöht. Danach bleibt das Verhältnis annähernd gleich. Der Lithium-/Übergangsmetalllagen Kationenaustausch scheint also nach der Formierung weitestgehend abgeschlossen. Die klare Trennung des 003_h - und 012_h - beziehungsweise des 018_h - und 110_h -Reflexes beweist eine rhomboedrische Symmetrie des MS55-Materials in allen gemessenen Zyklierzuständen. Die im Winkelbereich $2\theta = 4,8^\circ$ bis $6,0^\circ$ in Abbildung 4.75 a) gezeigten $C2/m$ -Überstrukturreflexe sind nach dem Formierzzyklus vollständig verschwunden, was eine gute Kontaktierung der Partikel in der elektrochemischen Testzelle nachweist. Durch den Formierzzyklus kommt es zu einer Verschiebung des 104_h -Reflexes, welche nach der Formierung weitestgehend abgeschlossen ist. Eine weitere Verschiebung nach dem fünften beziehungsweise nach dem 70. Zyklus ist nicht zu erkennen. Die Weitung der Metrik spiegelt sich auch in der allgemeinen Verschiebung von 018_h und 110_h wider. Dabei zeigt der 018_h -Reflex schon nach der Formierung eine deutliche Schulter, die die Aufteilung in 018_{h-1} und 018_{h-2} nachweist. Nach dem fünften und 70. Zyklus ist eine weitere Aufteilung in 018_{h-1} und 018_{h-2} und deren anschließende deutliche Verbreiterung zu erkennen. Der nach der Formierung stark verschobene 110_h -Reflex relaxiert zwischen dem ersten und fünften Zyklus wieder zu etwas größeren 2θ -Werten und verbleibt dort bis nach dem 70. Zyklus (wenn auch verbreitert).

MS55 ist das einzige der fünf Materialien (abgesehen von CP73), bei dem es nach dem 70. Zyklus möglich war eine drei-Phasen Rietveldverfeinerung mit einer zusätzlichen LiMn_2O_4 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ -Phase durchzuführen. Das Ergebnis ist auch in Abbildung 4.76 mit aufgeführt. Allerdings ist der R_{Bragg} -Wert für die Spinellphase mit 28,4 sehr hoch, was eine schlechte Beschreibung des Synchrotron-Diffraktogramms mit dieser Phase zeigt. Der Phasenanteil ist mit lediglich $6,38 \pm 2,04$ gew % angegeben, was angesichts der Ergebnisse aus der Elektrochemie zu wenig erscheint. Auch wenn zuvor hervorgehoben wurde, dass die durch die Rietveldverfeinerung gewonnen Mikrostrukturparameter für das Nanokompositmaterial keine physikalische Grundlage besitzen, so ist erwähnenswert, dass die ermittelte Spinell-Partikelgröße bei $7,9 \pm 0,5$ nm liegt, was sich gut mit den TEM-Ergebnissen deckt. Der Spinell-Gitterparameter ist mit $a_c = 8,170\,73$ Å angegeben. Der Wert ist niedriger als der Literaturwert für reinen, voll lithiierten LiMn_2O_4 Spinell mit $a_{c-\text{lit}} = 8,242\,19$ Å, liegt aber im Bereich für teilweise delithiierten $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Spinell [105]. Der kleinere a_c Parameter kann alternativ auch mit einem $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Spinell mit $a_{c-\text{lit}} = 8,174$ Å verglichen werden [106]. In Anbetracht der schlechten Beschreibung des Synchrotron-Diffraktogramms mit der Spinell-Phase ist ein Vergleich mit Literaturdaten und eine entsprechende Zuordnung jedoch fraglich.

SRD-Analyse von CP55-2

In Abbildung 4.78 sind die simulierten Synchrotron-Diffraktogramme mit den entsprechenden experimentellen Daten für das unterschiedlich zyklisierte CP55-2-Material inklusive der Differenzplots gezeigt. Auch hier ist die Verfeinerung von pristinem CP55-2 mit einem Lithiumgehalt auf der Übergangsmetalllage von 18,8 % und 0,0 % Nickel auf der Lithiumlage nahe an den von der Zusammensetzung vorgegebenen Werten. Die aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Gitterparameter für das CP55-2-Material sind in Abbildung 4.77 c) grafisch aufgetragen. Wie für MS55 kommt es im CP55-2 zu einer starken Vergrößerung der Gittermetrik vom pristinen zum formierten Zustand. Im Gegensatz zu MS55 kommt es für CP55-2 vom formierten zum fünf mal zyklisierten Zustand jedoch zu einer weiteren deutlichen Vergrößerung der Gittermetrik und erst nach dem 70. Zyklus zeigt sich, wie für MS55, eine Relaxierung der a_h -Parameter zurück zu kleineren Werten. Abbildung 4.78 ist zu entnehmen, dass auch die Zunahme des Intensitätsmaximums von 104_h - relativ zum 003_h -Reflex erst nach dem fünften Zyklus abgeschlossen ist. Das zeigt, dass es auch nach der Formierung zu weiterer Kationendurchmischung zwischen der Lithium- und der Übergangsmetalllage kommt. Die wichtigsten Winkelbereiche sind in Abbildung 4.75 c) gezeigt. Das Verschwinden der C2/m -Überstrukturefflexe vom pristinen zum formierten Zustand zeugt von einer guten elektronischen Kontaktierung des Materials in der Testzelle. Die deutliche Trennung des 006_h - und 012_h - beziehungsweise

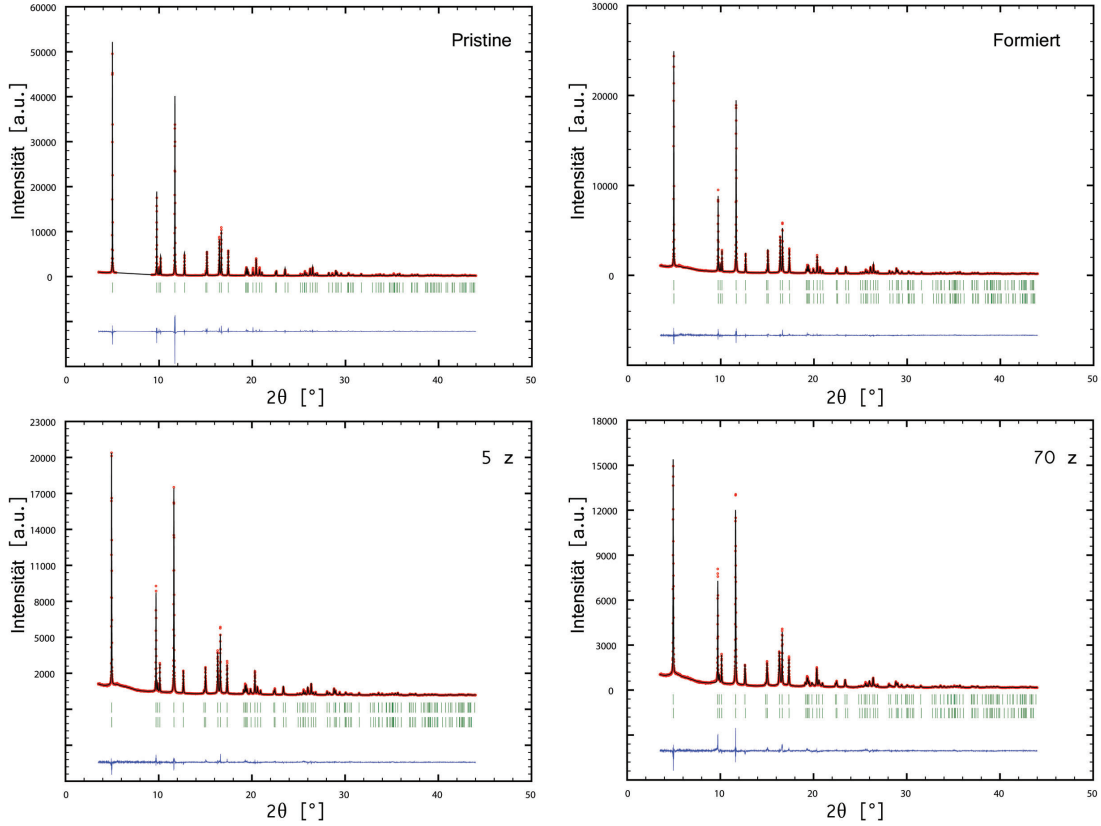


ABBILDUNG 4.78: $R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller CP55-2-Proben.

018_h - und 110_h -Reflexes beweist, dass das CP55-2-Material in allen gemessenen Zuständen eine rhomboedrische Metrik besitzt. Nach der Formierung ist der 104_h -Reflex deutlich verschoben, was die allgemeine Weitung der $R\bar{3}m$ -Metrik zeigt. Allerdings scheint die damit verbundene strukturelle Umwandlung, anders als für MS55, noch nicht abgeschlossen. So kommt es zwischen dem Formier- und dem fünften Zyklus zu einer weiteren deutlichen Verschiebung des 104_h -Reflexes zu einem kleineren 2θ -Wert. Eine weitere starke Verschiebung nach dem 70. Zyklus ist nicht mehr zu erkennen. Ein weiterer Unterschied zu MS55 ist die deutlich zögerlichere Entstehung von $R\bar{3}m$ -2, wie die Veränderung des 018_h -Reflexprofils mit zunehmender Zyklenzahl zeigt. Nach der Formierung ist der 018_h -Reflex verschoben aber zeigt nur eine geringfügige asymmetrische Reflexverbreiterung hin zu größeren 2θ -Werten. Nach dem fünften Zyklus ist der 018_h -Reflex nochmal weiter verschoben, unter Zunahme der asymmetrischen Reflexverbreiterung. Aber erst nach dem 70. Zyklus ist eine offensichtliche Unterteilung in 018_{h-1} und 018_{h-2} möglich. Der 110_h -Reflex zeigt ein ähnliches Verhalten wie der 018_{h-2} -Reflex. 110_h ist nach der Formierung zu kleineren 2θ -Werten verschoben, allerdings verbleibt er im Gegensatz zu MS55 auch nach dem fünften Zyklus auf dieser Position. 110_h ist erst nach dem 70. Zyklus wieder zu einem größeren 2θ -Wert verschoben, wenn auch 018_{h-2} eindeutig von 018_{h-1} zu unterscheiden ist.

SRD-Analyse von CP37

In Abbildung 4.79 sind die experimentellen Synchrotron-Diffraktogramme für das CP37-Material in den unterschiedlichen Zyklierzuständen inklusive der simulierten Diffraktogramme aus der Rietveldverfeinerung und den zugehörigen Differenzplots gezeigt. Der verfeinerte Anteil von Lithium auf der Übergangsmetalllage im pristinen Zustand beträgt 12,6 % und liegt somit auch für diese Zusammensetzung nahe am theoretischen Wert von 13 %. Für Nickel auf der Lithiumlage wurde ein Wert von 0,4 % ermittelt. Die aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Gitterparameter und Phasenanteile für das in unterschiedlichen Zyklierzuständen gemessene CP37-Aktivmaterial sind in Abbildung 4.77 d) grafisch aufgetragen. Der c_{h-1} -Parameter ist nach der Formierung deutlich gestreckt während c_{h-2} nur geringfügig expandiert. Nach dem fünften Zyklus und auch nach dem 70. Zyklus sind die beiden c_h -Achsen weiter gestreckt, wenn auch deutlich weniger stark als nach der Formierung. Auch der a_{h-1} - und a_{h-2} -Parameter ist nach der Formierung relativ zum pristinen Zustand größer, zeigt aber im Vergleich zu den übrigen Proben die geringste Streckung der a_h -Achsen. Nach der Formierung ist nur noch eine sehr geringe Veränderung des a_h -Parameters zu erkennen.

Wie in Abbildung 4.79 zu erkennen, ergibt sich nach dem Formierschritt eine Zunah-

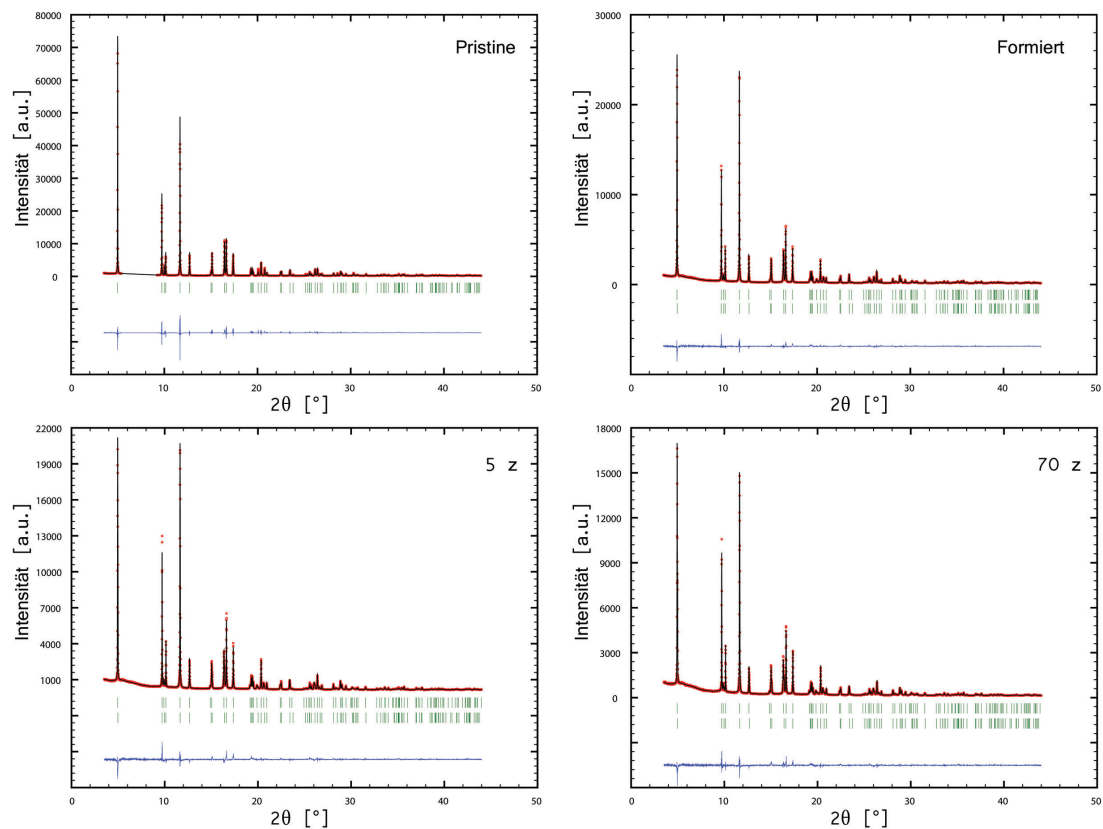


ABBILDUNG 4.79: $R\bar{3}m$ -Rietveldverfeinerung aller CP37-Proben.

me des 104_h -Intensitätsmaximums relativ zum 003_h -Reflex. Diese Intensitätsverteilung

scheint nach dem fünften Zyklus weitestgehend unverändert, weshalb von einer Kationenvermischung zwischen der Lithium- und der Übergangsmetallage hauptsächlich während der Formierung ausgegangen wird. Die wichtigsten SRD-Winkelbereiche des CP37 Materials sind in Abbildung 4.75 d) gezeigt. Die C2/m-Überstrukturreflexe sind aufgrund des geringeren Li_2MnO_3 -Anteils im pristinen Material schwächer als bei den übrigen Proben. Das Verschwinden der Überstrukturreflexe im ersten Zyklus zeigt die gute Kontaktierung des Aktivmaterials im Kathodenverbund und dessen vollständige Formierung. Auch in diesem Material bleibt die rhomboedrische Verzerrung bis in den hochzyklierten Zustand erhalten, wie die saubere Trennung zwischen den 006_h - und 012_h - beziehungsweise 018_h - und 110_h -Reflexen für alle gemessenen Zustände zeigt. Wie bei den anderen untersuchten Materialien führt auch im CP37 die Formierung zu einer generellen Verschiebung der Reflexpositionen (Weitung der Metrik), wobei dies mit zunehmender Zyklenzahl hauptsächlich auf 018_{h-1} zutrifft. Der zusätzliche 018_{h-2} -Reflex ist für CP37, wie für MS55, schon nach dem Formierzzyklus an einer deutlichen Schulter zu erkennen. In den folgenden Zyklen kommt es dann zu einer Trennung in 018_{h-1} und 018_{h-2} . Die große Differenz der beiden c_h -Achsen lässt sich auch anhand des zusätzlichen 006_h -Reflexes im $2\theta = 9,5^\circ$ bis $10,3^\circ$ Winkelbereich ablesen. Der 110_h -Reflex zeigt nur nach der Formierung eine Verschiebung, in den übrigen Zyklierzuständen dann allerdings kaum noch Veränderung. Der 104_h -Reflex wird durch die Formierung am stärksten und nach dem fünften und auch nach dem 70. Zyklus noch weiter, aber weniger stark, verschoben.

SRD-Analyse von CP73

Die experimentellen Synchrotron-Diffraktogramme mit den zugehörigen Simulationen aus der Rietveldverfeinerung und den Differenzplots für die CP73-Materialien in unterschiedlichen Zyklierzuständen sind in Abbildung 4.80 gezeigt. Es wurden auch Verfeinerungen mit einer zusätzlichen Spinellkomponente durchgeführt. Allerdings wurde ihr für jeden gemessenen Zustand ein Phasenanteil unter 5 % und ein R_{Bragg} -Wert um die 30 zugewiesen, weshalb hier der Konsistenz in der Auswertung wegen nur die Verfeinerungen mit zwei $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Phasen ohne Spinell gezeigt sind. Da das Material nur im 70 mal zyklierten Zustand keine C2/m-Überstrukturreflexe mehr zeigt, wurde für die übrigen Zustände dieser Winkelbereich bei der Verfeinerung ausgespart. Die aus der Rietveldverfeinerung gewonnen Gitterparameter und Phasenanteile für die unterschiedlich lang zyklierten CP73-Materialien sind in Abbildung 4.77 e) grafisch aufgetragen. Im Gegensatz zu den anderen Proben zeigt sich nicht im Formierzzyklus die stärkste Weitung der Gittermetrik, sondern vom formierten zum fünf mal zyklierten Zustand. Danach lässt sich, wie für die anderen Materialien, nur noch eine geringe Veränderung der Metrik vom

fünften zum 70. Zyklus feststellen.

Das Verhältnis der Intensitätsmaxima zwischen dem 003_h - und 104_h -Reflex scheint nach

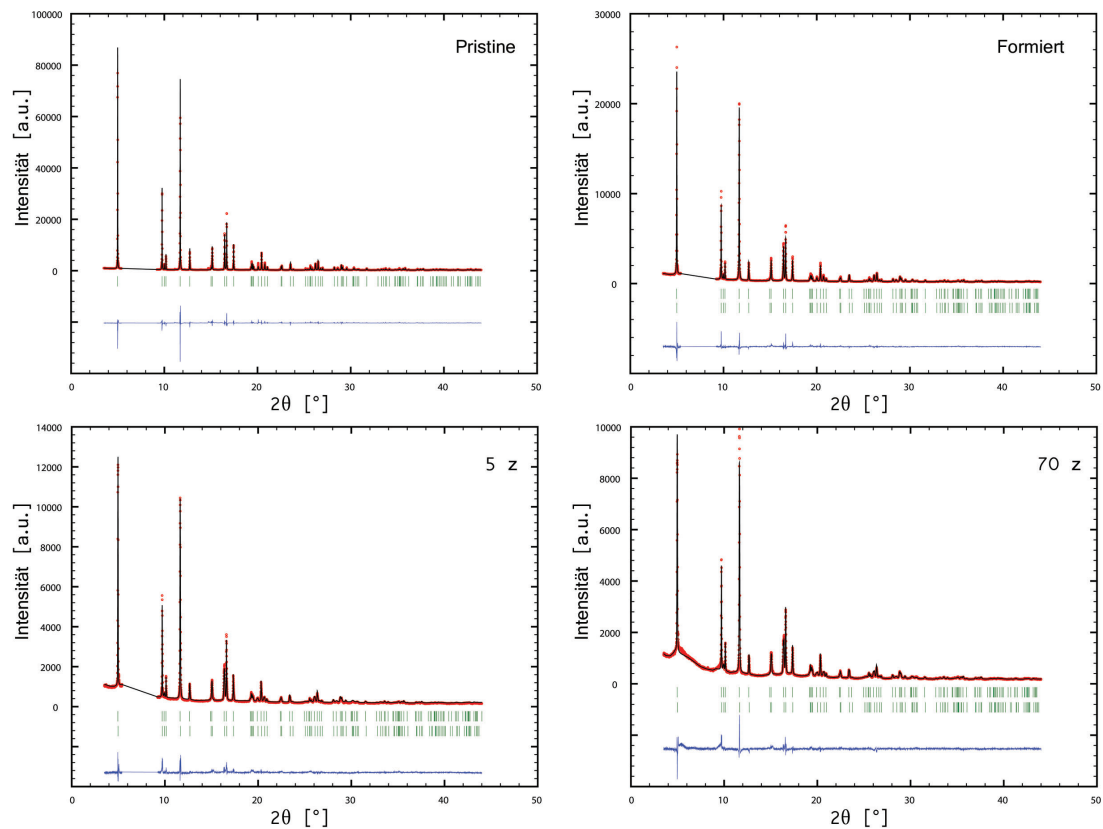


ABBILDUNG 4.80: $R\bar{3}m$ Rietveldverfeinerung aller CP73 Proben.

dem Formierzklus nahezu unverändert, wie Abbildung 4.80 entnommen werden kann. Im SRD-Muster des fünf mal zyklisierten CP73 Materials ist das Intensitätsmaximum des 104_h -Reflexes relativ zum 003_h angestiegen. Nach dem 70. Zyklus ist das Intensitätsmaximum des 104_h -Reflex sogar höher als das des 003_h -Reflexes. Der größte Teil der Kationendurchmischung zwischen der Lithium- und der Übergangsmetalllage scheint also erst nach dem fünften Zyklus stattzufinden. Auch für CP73 mit dem offensichtlichen 111_c -Reflex bleibt die rhomboedrische Verzerrung bis in den hochzyklierten Zustand erhalten, wie die Trennung zwischen den 006_h - und 012_h - beziehungsweise 018_h - und 110_h -Reflexen für alle gemessenen Zustände zeigt. Die wichtigsten Winkelbereiche der Diffraktogramme des CP73-Materials sind in Abbildung 4.75 e) gezeigt. Der 003_h -Reflex zeigt im pristinen Zustand eine Schulter, die dem 111_c -Reflex der spinellartigen Komponente zugeordnet werden kann. Diese Schulter wächst mit zunehmender Zyklenzahl und zeigt hier unbestreitbar die Zunahme der spinellartigen Komponente aufgrund der elektrochemischen Beanspruchung. Bei Betrachtung der übrigen Winkelbereiche sind keine weiteren spinelltypischen Reflexe isoliert zu erkennen sind, obwohl aufgrund der Winkelposition des 111_c -Reflexes auch andere exponierte Reflexe detektierbar sein sollten. Im Gegensatz zu den übrigen Materialien sind die $C2/m$ -Überstrukturereflexe auch nach dem

5 Zyklus noch nachweisbar. Somit ist ein mit der Methode SRD nachweisbarer Teil der Li_2MnO_3 -Struktur noch bis nach dem fünften Zyklus im Material enthalten. Erst für das 70 mal zyklerte CP73 können keine C2/m -Reflexe mehr detektiert werden. Hier zeigt sich deutlich, dass bis nach dem fünften Zyklus beziehungsweise bis zum vollständigen Verschwinden der Überstrukturereflexe kein unkontaktes Aktivmaterial in der elektrochemischen Zelle vorlag. Die mit der Zyklenzahl zunehmende Weitung der Gittermetrik zeigt sich in der fortschreitenden Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren 2θ -Werten, insbesondere von 104_h . Die Weitung der Metrik korreliert dabei mit dem Verschwinden der C2/m -Überstrukturereflexe, weshalb die Vergrößerung der $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Elementarzelle(n) mit der zunehmenden Aktivierung der Li_2MnO_3 -Komponente in Verbindung gebracht werden kann. Nach der Formierung kann lediglich eine Verschiebung des 018_h -Reflexes detektiert werden. Nach dem fünften Zyklus können dann Reflexanteile von 018_{h-1} und 018_{h-2} unterschieden werden. Erst nach dem 70. Zyklus liegt eine eindeutige Trennung vor, wobei ähnlich zu CP55-1, der 018_{h-2} -Reflex intensiver ist. Bei der Auswertung der Synchrotron-Diffraktogramme der unterschiedlich ermüdeten CP55-1-Pulver wurde der 018_{h-2} -Reflex den ursprünglich im pristinen Material vorliegenden monoklinen Blöcken zugeordnet. Auch CP73 besitzt mit den größten Li_2MnO_3 -Domänen und dem hohen Li_2MnO_3 -Anteil Strukturelemente, die den monoklinen Blöcken ähneln. Diese Korrelation unterstützt die anhand des CP55-1 vorgenommene Zuordnung der $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -2-Metrik zu den ursprünglich C2/m -artigen Bereichen. Da in dieser Zusammensetzung aufgrund des hohen Mangan-Anteils auch ein hoher Anteil an spinellartiger Komponente im stark ermüdeten Zustand zu erwarten ist, wird der dominante Teil des Reflexes der 400_c -Intensität zugeordnet. Trotzdem wurde in der Verfeinerung mit zusätzlicher $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ -Phase dieser Komponente nur ein Anteil von ungefähr 5,5 % ermittelt.

4.3.2.1 Zuordnung der beiden $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Phasen im ermüdeten Zustand

Abbildung 4.75 zeigt die ausgewählten Winkelbereiche aus den Synchrotron-Diffraktogrammen der Li-reichen NCM Aktivmaterialien in den unterschiedlichen Ermüdungszuständen. Den Winkelbereichen $2\theta = 9,5^\circ \text{ bis } 10,2^\circ$ und $2\theta = 16,2^\circ \text{ bis } 16,8^\circ$ ist zu entnehmen, dass sich insbesondere für die fünf mal und für die 70 mal zyklerten Pulver zusätzliche $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Reflexe mit $00l_h$ -Beteiligung ausbilden. Dabei kann die Entstehung einer langreichweitigen kubischen (spinellartigen) Symmetrie als Ursache für die zusätzlichen Reflexe ausgeschlossen werden. Ein Übergang der rhomboedrischen Phase in eine kubische Metrik wäre dann erreicht, wenn sich ein Achsenverhältnis von $c/a \approx 4,9$ einstellt, was dazu führen würde, dass der 006_h -Reflex mit dem 012_h - beziehungsweise der 018_h - mit dem 110_h -Reflex zusammenfällt. Eine Trennung dieser Reflexe liegt für alle Proben bis nach dem 70. Zyklus vor.

Auffällig ist, dass ausschließlich neue Reflexe mit $00l_h$ -Beteiligung entstehen. Für den 110_h -Reflex bei $2\theta \approx 16,5^\circ$ ohne Beteiligung der c_h -Achse hingegen können keine zusätzlichen Reflexe isoliert werden (außer für formiertes CP55-1). Es liegen somit zwei verschiedene $R\bar{3}m$ -Metriken mit unterschiedlichen c_{h-1} - und c_{h-2} - aber ähnlichen a_{h-1} - und a_{h-2} -Parametern vor. Die einfachste Erklärung für unterschiedlich große c_h -Achsen ist, dass innerhalb des Pulvers Partikel mit unterschiedlichem Lithiumgehalt vorliegen. Ein nicht vollständig lithierter Partikel besitzt eine andere c_h -Achse als ein voll lithierter Partikel, was die *in-situ* SRD-Daten in Abschnitt 4.4 bestätigen. Ursache für nicht vollständig lithierte Partikel im entladenen Zustand können elektronisch schlecht oder gar nicht kontaktierte Partikel sein. Das vollständige Verschwinden der $C2/m$ -Überstrukturereflexe zeigt, dass zumindest während des ersten Ladevorgangs für alle Partikel ein vollständiger elektronischer Kontakt vorhanden war. Für einzelne nicht kontaktierte Partikel müssten in diesem Fall die Überstrukturereflexe in dem Maße bestehen bleiben, wie es zur Entstehung der neuen $R\bar{3}m$ -Reflexe kommt. Aber der Kontakt kann auch nach dem ersten Ladevorgang vor der Entladung aufgrund der geometrischen Verformung der Partikel während der Lithiumauslagerung gestört werden oder gegebenenfalls vollständig abbrechen und so teilweise oder komplett inaktives Material mit geringerem Lithiumgehalt und dadurch veränderter c_h -Achse zurücklassen. Es ist also theoretisch möglich, dass im Kathodenverbund gut kontaktierte und schlecht kontaktierte Partikel nach dem ersten Zyklus vorhanden sind, was unterschiedliche c_h -Achsen und somit die zusätzlichen Reflexe erklären kann. Eine schlechter elektronischer Kontakt kann auch durch die Formierung von Oberflächenschichten zustande kommen, die einen Kontaktwiderstand darstellen. Dann wäre das effektive Spannungsfenster, in dem das Aktivmaterial zyklisiert wird ein anderes, als das von außen aufgeprägte. In beiden Fällen wäre zu erwarten, dass die Probe, welche die größte Streckung der c_h -Achse zeigt, die geringste reversible Kapazität besitzt. Die Ergebnisse für MS55 und CP55-2 beweisen, dass eine schlechte elektronische Kontaktierung für einen Teil der Partikel nach dem ersten Ladezyklus nicht die Ursache für die Entstehung der neuen Reflexe sein kann. Denn MS55 und CP55-2 zeigen unter den untersuchten Materialien die stärkste Expansion der c_h -Achsen nach der Formierung, und gleichzeitig die höchsten Entladekapazitäten im ersten Zyklus. Eine ähnliche Überlegung schließt den vollständigen Kontaktverlust als Ursache aus. Die Rietveldverfeinerung von formiertem MS55 mit zwei $R\bar{3}m$ -Phasen gibt für $R\bar{3}m-1$ einen Phasenanteil von circa 55 gew % an (siehe Abbildung 4.77 b). Die hohe Entladekapazität von 273 mAhg^{-1} im Formierzyklus ist nicht zu erklären, wenn näherungsweise 50 gew % der Partikel inaktiv oder durch schlechten Kontakt teilweise inaktiv wären. Zusätzlich kommt es zu einer fortschreitenden Veränderung der Reflexpositionen mit zunehmender Zyklenzahl für beide $R\bar{3}m$ -Phasen. Das bedeutet, es liegt weiterhin eine Veränderung der Gittermetrik vor, was nicht möglich ist, wenn die entsprechenden Partikel inaktiv sind. Auch die sukzessive Abnahme der Überstruktureflexintensität in

den Diffraktogrammen von CP73 beweist (zumindest für diese Probe), dass der elektronische Kontakt auch in den Testzellen mit höherer Zyklenzahl ideal war. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Partikel in der Probe einen vergleichbaren Lithiumgehalt aufweisen und die zusätzlichen $R\bar{3}m$ -Reflexe nicht durch Partikel mit unterschiedlichem Lithiumgehalt innerhalb des Kathodenverbunds erzeugt werden.

Das Vorhandensein von zusätzlichen $R\bar{3}m$ -Reflexen in zyklisierten Li-reichen Materialien wurde zuvor schon von Koga et al. beschrieben [107]. Aufgrund ihrer XRD-Ergebnisse kamen sie zu dem Schluss, dass sich eine Art core-shell Struktur während des Formierzyklus bildet. Laut ihrer Interpretation kommt es an der Partikeloberfläche zu Sauerstoffverlust und Verdichtung (LiMnO_2 -Formierung) und im Inneren zu einer reversiblen Redoxaktivität des Sauerstoffs, wodurch sich zwei unterschiedliche $R\bar{3}m$ -Metriken ausbilden. Die in Abschnitt 4.3.1 gezeigten TEM-Ergebnisse für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien geben kein Grund zur Annahme einer core-shell-artigen Konfiguration der Partikel nach der Formierung. In den 70 mal zyklisierten Proben wurden allerdings $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktureffekte im SAED detektiert, wobei die entsprechenden Bereiche im TEM-Dunkelfeld isoliert dargestellt werden konnten. Dabei legt die TEM-Analyse des 70 mal zyklisierten CP55-1 nahe, dass die in den Dunkelfeldaufnahmen angeregten Bereiche der LiMnO_2 -artigen Komponente zuzuordnen sind, die Überreste einer $[\sqrt{3}x\sqrt{3}]R30^\circ$ -Überstruktur aufweisen. Anhand der Dunkelfeldaufnahmen in Abbildung 4.52, 4.59 und 4.65 wurde das in Abbildung 4.82 c) gezeigte schematische Modell der Nanokompositstruktur nach abgeschlossener LiMnO_2 -Formierung entworfen. Um zu

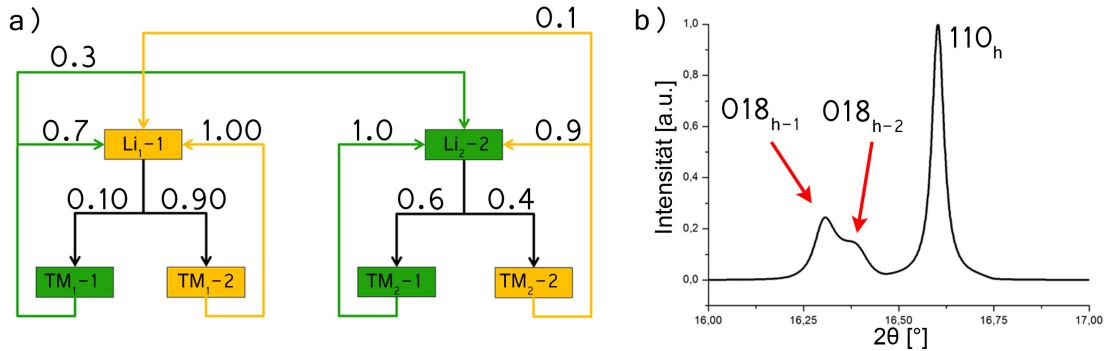


ABBILDUNG 4.81: a) Schema für die rekursiv erzeugte Stapelfolge. b) Mit DIFFaX simuliertes Diffraktogramm im Winkelbereich $2\theta = 16,2^\circ$ bis $16,8^\circ$.

beweisen, dass ein solches Strukturmodell zwei 018_h -Reflexe erzeugt, wurde mit DIFFaX eine entsprechende Simulation durchgeführt. Basis für das DIFFaX-Strukturmodell sind die in Abbildung 4.39 a) und d) gezeigten Schichten. Im Unterschied zu dem in Abbildung 4.82 c) gezeigten schematischen Partikelbau besitzen jedoch in DIFFaX alle Schichten den selben Durchmesser. Das in Abbildung 4.81 a) dargestellte Schaubild zeigt, wie die Stapelfolge erzeugt wurde. Die Zahlen an den Pfeilen repräsentieren die verwendeten Übergangswahrscheinlichkeiten, mit der von einer Lage auf die nächste

gewechselt wird. Um unterschiedliche Schichtabstände zu erzeugen wurde in der Stapelfolge c_{h-1} um ein Prozent länger gewählt als c_{h-2} . Das simulierte Diffraktogramm ist in Abbildung 4.81 b) dargestellt und zeigt einen 018_{h-1} - und einen 018_{h-2} -Reflex. Damit ist bewiesen, dass zwei 018_h -Reflexe nicht nur durch eine core-shell Struktur, sondern auch durch das in Abbildung 4.82 c) gezeigte Strukturmodell erzeugt werden können. Ähnlich den Ergebnissen zu Koga et al. wird deshalb die $R\bar{3}$ -1-Metrik der Schichtstruktur mit reversibler Sauerstoff-Redoxaktivität und die $R\bar{3}$ -2-Metrik der LiMnO_2 -artigen Komponente zugewiesen.

4.3.3 Zusammenfassung der Strukturanalyse der zyklierten Materialien

Die TEM-Analyse hat gezeigt, dass es im Zuge der Formierung zu einer starken Bildung von Nanozwillingsdomänen kommt. Diese liegen kohärent in der $R\bar{3}m$ -Matrix der Hauptorientierung vor und sind gleichmäßig über den Partikel verteilt. Die Größe der auf den Formierschritt zurückgehenden Nanozwillingsdomänen liegt dabei probenunabhängig im einstelligen nanoskaligen Bereich um 5 nm. Der kohärente Einbau der Nanozwillingsdomänen in die $R\bar{3}m$ -Matrix und deren geringe Größe führt dazu, dass die Nanozwillingskomponente im SRD nicht nachgewiesen werden kann. Das in Abbildung 4.82 a) dargestellte Strukturmodell visualisiert schematisch den Nanokompositaufbau nach der Formierung bezüglich der Nanozwillingsdomänen anhand der TEM-Ergebnisse. Mit zunehmender Zyklenzahl konnte mit TEM keine signifikante Veränderung in Größe, Verteilung und Menge der Zwillingsdomänen festgestellt werden. In der Zwillingscharakterisierung von pristinem MS55 in Abschnitt 4.2.2 wurde dargelegt, dass Spinell- und Zwillingsdomänen mit TEM nur in ganz bestimmten Fällen unterschieden werden können, im Allgemeinen jedoch zu identischen Signalen in SAED und HRTEM führen. Die Ergebnisse aus der Elektrochemie in Abschnitt 4.1.4 zeigen, dass mit steigender Zyklenzahl eine Spinell-Komponente elektrochemisch aktiv wird. Weil im TEM keine quantifizierbare Veränderung der Nanostruktur bezüglich Nanozwillings-/spinell-domänen vom formierten zum 70 mal zyklerten Zustand nachgewiesen werden kann, wird angenommen, dass es zu einer Umwandlung der Nanozwillingsdomänen in Nanospinell-domänen kommt. Dies soll mit dem in Abbildung 4.82 b) gezeigten Strukturmodell für den zyklerten Nanokomposit verdeutlicht werden. Auch für die Nanospinell-domänen gilt analog zu den Nanozwillingsdomänen, dass sie aufgrund ihrer kohärenten Einbettung in die $R\bar{3}m$ -Matrix und ihrer geringen Größe im SRD nicht nachgewiesen werden können. Mit TEM kann nicht zwischen der NCM- und der sich bildenden LiMnO_2 -Komponente unterschieden werden, da sich die Gittermetrik der beiden $R\bar{3}m$ -Strukturen nicht ausreichend

unterscheidet. In der Grafik 4.82 b) für die Nanokompositstruktur nach der Spinellumwandlung wurde der $R\bar{3}m$ -Matrix deswegen eine andere Farbe zugewiesen, schließlich weist die ermüdete $R\bar{3}m$ -Matrix andere strukturelle und elektrochemische Eigenschaften auf als direkt nach der Formierung.

Die Methode Synchrotron-Pulverbeugung ist nicht geeignet, um die mit dem TEM detektierten Nanozwillings-/spinelldomänen zu detektieren. Dafür ist es mit SRD möglich eine zweite $R\bar{3}m$ -Komponente nachzuweisen, die im TEM unsichtbar bleibt. Mit TEM und SRD werden demnach verschiedene Effekte nachgewiesen, die mit der jeweils anderen Methode nicht detektierbar sind. Die Bildung von Nanozwillingsdomänen beziehungsweise Nanospinelldomänen einerseits (TEM) und die Bildung einer zweiten $R\bar{3}m$ -Komponente andererseits (SRD). Die Rietveldverfeinerung zu den SRD-Daten hat gezeigt, dass eine Interpretation der Parameter für Besetzungszahlen und Mikrostruktur aufgrund der komplexen Nanostruktur in den ermüdeten Zuständen nicht möglich ist. Lediglich für den pristinen Zustand, in dem die Lithium- und die Übergangsmetalllagen noch weitestgehend langreichweitig gemäß des Strukturmodells besetzt sind, können verwendbare Ergebnisse erzielt werden. Für die höher zyklierten Zustände ist nur die Auswertung der Gitterparameter (und bedingt der Phasenanteile) sinnvoll. In den formierten Materialien können keine $C2/m$ -Überstruktureffekte mehr über SRD nachgewiesen werden, was damit begründet werden kann, dass die notwendige längerreichweitige Translationssymmetrie zwischen den $LiMn_6$ -Fragmenten der ursprünglichen Honigwabenstruktur verloren gegangen ist.

Mit steigender Zyklenzahl kommt es zur Entstehung der $R\bar{3}m$ -2-Komponente, welche der $LiMnO_2$ -Struktur zugeordnet wurde. Folglich muss die $R\bar{3}m$ -1-Matrix sämtliche anderen Strukturkomponenten, also NCM und auch die Nanozwillings- beziehungsweise Nanospinelldomänen beherbergen. Abbildung 4.82 c) zeigt schematisch den Aufbau der Nanokompositstruktur entsprechend der SRD-Daten nachdem sich $LiMnO_2$ gebildet hat. Für die $R\bar{3}m$ -1-Matrix wurde die selbe Farbkodierung gewählt wie in Abbildung 4.82 b), weil es sich um eine ermüdete $R\bar{3}m$ -Matrix handelt (die $R\bar{3}m$ -2-Komponente ist erst bei höherer Zyklenzahl vollständig ausgebildet). Abbildung 4.82 d) zeigt das schematische Strukturmodell des Nanokomposits im ermüdeten Zustand nach vollständiger $LiMnO_2$ - und Spinellformierung innerhalb der $R\bar{3}m$ -1-Matrix, welches über eine Kombination der TEM- und SRD-Ergebnisse erstellt wurde. Die strukturellen Umwandlungen sind in Abbildung 4.82 a-c) getrennt dargestellt. Sie finden jedoch, wie die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung in Abschnitt 4.1 zeigen, parallel und sukzessive mit zunehmender Zyklenzahl statt. Aus diesem Grund ist eine scharfe Trennung zwischen den unterschiedlichen Strukturmodellen nicht möglich, wie sie in Abbildung 4.82 a-d) gezeigt sind.

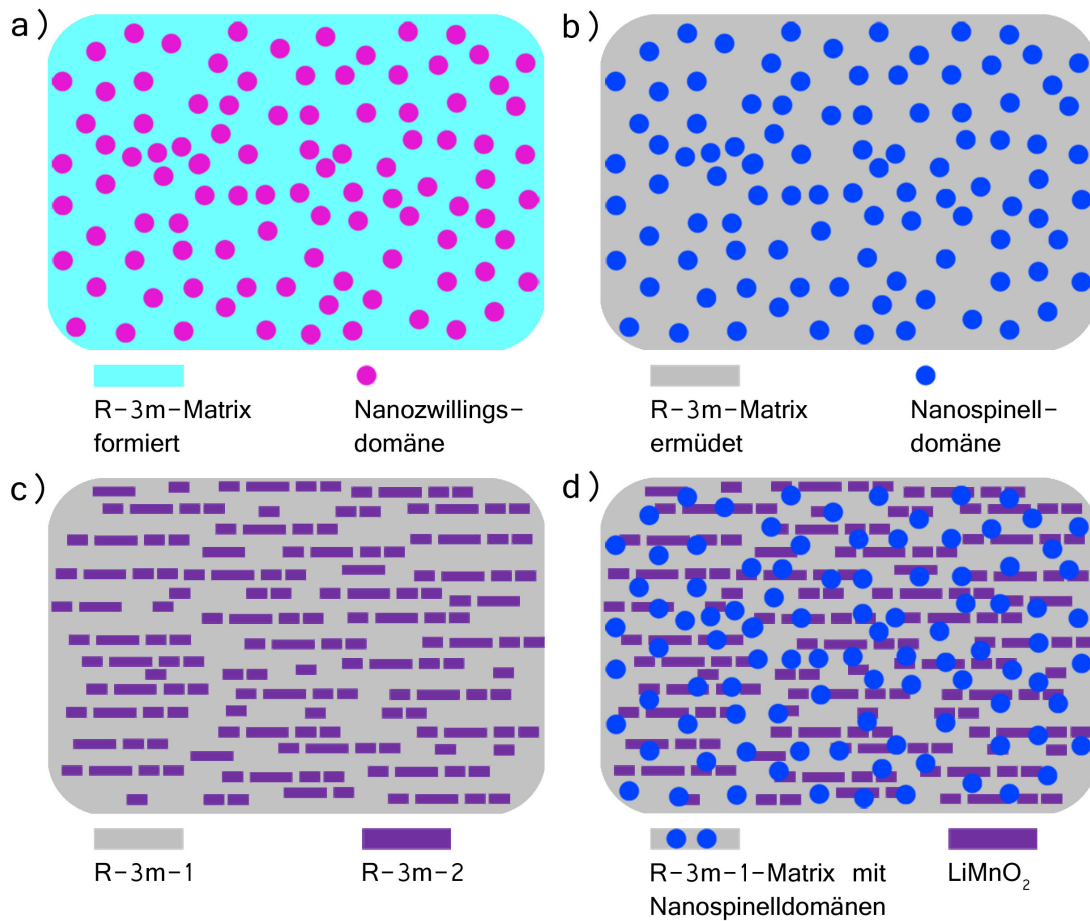


ABBILDUNG 4.82: Schematische Darstellung des Nanokompositaufbaus der ermüdeten Proben. Basierend auf den TEM-Ergebnissen: a) Nach der Formierung mit Nanozwillingsdomänen mit elektrochemisch aktiver NCM-Komponente in der R $\bar{3}$ m-Matrix, b) im stark ermüdeten Zustand nach der Umwandlung der Nanozwillingsdomänen in eine Spinellkomponente mit elektrochemisch inaktiver NCM-Komponente in der R $\bar{3}$ m-Matrix. Basierend auf den SRD-Ergebnissen: c) Nanostruktur nach der Ausbildung der R $\bar{3}$ m-1- und R $\bar{3}$ m-2-Metrik. Kombination der TEM und SRD-Ergebnisse: d) vollständiges Strukturmodell des ermüdeten Li-reichen NCM Nanokomposits mit in der R $\bar{3}$ m-1-Matrix integrierter Spinellkomponente und der LiMnO₂- beziehungsweise R $\bar{3}$ m-2-Komponente.

4.3.4 Korrelation der Nanostruktur der zyklisierten Nanokomposite mit den elektrochemischen Eigenschaften

Aus der Analyse der SRD-Daten geht hervor, dass sich zwei R $\bar{3}$ m-Komponenten mit maßgeblich unterschiedlicher c_h -Achse innerhalb der Partikel ausbilden. Dabei wird in dieser Arbeit, ähnlich zu den Ergebnissen von Koga et al. [107], eine Einteilung in eine Komponente mit reversibler Sauerstoffredoxaktivität und in eine LiMnO₂-artige Komponente vorgenommen. Die R $\bar{3}$ m-1-Phase mit der größeren Gittermetrik wurde der Strukturkomponente zugeordnet, die die reversible anionische Redoxaktivität zeigt. Die reversible anionische Redoxaktivität hängt dabei mit einer allgemeinen Weitung der Gittermetrik der R $\bar{3}$ m-Matrix zusammen, welche an einer Verschiebung aller Reflexe im SRD zu kleineren 2θ -Winkeln zu erkennen ist.

Die TEM-Analyse der formierten Proben hat gezeigt, dass nach der Formierung Nanodomänen vorliegen, die sich mit einer zwillingsartigen Kationenanordnung beschreiben lassen. Aus der TEM-Zwillingsanalyse des pristinen MS55 in Abschnitt 4.2.2 geht hervor, dass die Implementierung der in Tabelle 4.4 aufgelisteten Zwillingsorientierungen in eine $R\bar{3}m$ -Matrixstruktur zu Gitterverspannungen führt, die deren Metrik weitet. Eine gleichmäßige Durchsetzung der $R\bar{3}m$ -Matrixstruktur mit ausreichend Nanozwillingsdomänen kann demnach eine gleichmäßige Dehnung der $R\bar{3}m$ -Matrixstrukturgitterparameter zur Folge haben. Daraus lässt sich ableiten, dass die Peroxidbildung im Formierzyklus an die Formierung von Nanozwillingsdomänen gekoppelt ist, was sich im SRD durch eine grundlegende Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Winkeln äußert. Die Verschiebung des 104_h -Reflexes ist dabei besonders aussagekräftig. Möglicherweise liegt das daran, dass die $(104)_h$ -Netzebene für die $R\bar{3}m$ -Matrix und die Zwillingskomponente identisch ist (siehe Abbildung 4.30).

Für MS55 wurde die höchste Entladekapazität und somit reversible anionische Redoxaktivität im Formierzyklus nachgewiesen. Die Peroxidformierung ist für MS55 im Formierzyklus abgeschlossen, da sich die Ox_{Perox} -Peakintensität in den dQ/dV -Kurven der ersten fünf Zyklen nur wenig ändert. Das gleiche gilt für die Verschiebung des 104_h -Reflexes in MS55 vom pristinen zum formierten Zustand. Nach der Formierung kann keine weitere Verschiebung des Reflexes nach fünf Zyklen festgestellt werden. Für CP55-2, und noch deutlicher für CP73, kommt es in den ersten fünf Zyklen zu einer weiteren Zunahme der Ox_{Perox} -Peakintensität und somit fortgeführter Peroxidbildung, was mit der fortschreitenden Verschiebung des 104_h -Reflexes vom formierten zum fünf mal zyklerten Zustand zusammenfällt. Die Verschiebung des 104_h -Reflexes, beziehungsweise die allgemeine Weitung der $R\bar{3}m$ -Metrik(en), ist demnach ein Indikator für die Peroxidbildung in den hier untersuchten Li-reichen NCM Nanokompositen.

Angewandt auf MS55 folgt, dass alle Peroxide beziehungsweise Nanozwillinge im Formierzyklus gebildet werden, was mit der Weitung der $R\bar{3}m$ -Metrik, erkennbar an der Verschiebung des 104_h -Reflexes, zusammenfällt. In den weiteren Zyklen ist keine Zunahme der Ox_{Perox} -Intensität in den dQ/dV -Kurven und keine Verschiebung des 104_h -Reflexes mehr zu erkennen. Die in der Formierung gebildeten Nanozwillingsdomänen entsprechen der strukturellen Voraussetzung, um in den folgenden Zyklen reversibel Peroxide zu bilden. Das bedeutet, es werden in MS55 keine weiteren Nanozwillingsdomänen nach der Formierung gebildet und die vorhandenen Nanozwillingsdomänen agieren als Zentren für eine reversible Peroxidbildung bei weiterer Zyklisierung. Für CP55-2 und CP73 werden auch nach der Formierung noch weitere Peroxide/Nanozwillinge gebildet, weshalb es in diesen Materialien zu einer Zunahme der Ox_{Perox} -Intensität und einer weiteren Verschiebung des 104_h -Reflexes in den ersten fünf Zyklen kommt.

Die $R\bar{3}m$ -2-Phase mit der kleineren Gittermetrik wurde der $LiMnO_2$ -artigen Komponente zugeordnet. Dabei ist zu beachten, dass es erst zu einer allgemeinen Weitung

der $R\bar{3}m$ -Metrik, also der Entstehung von $R\bar{3}m-1$ kommt, aus der sich dann die $R\bar{3}m-2$ -Komponente beziehungsweise LiMnO_2 ausscheidet. Vergleicht man die in Abschnitt 4.1.4 besprochene Entwicklung des Ox_{Mn} -Peaks bei fortlaufender Zyklenzahl mit der in Abbildung 4.75 dargestellten Entwicklung des 018_{h-2} -Reflexes, so lässt sich ein gemeinsamer Trend ablesen. Für MS55 ist schon nach der Formierung elektrochemisch aktives LiMnO_2 in den dQ/dV -Kurven nachweisbar, genauso wie eine deutliche Schulter am 018_h -Reflex im SRD. Nach dem fünften Zyklus ist dann ein eigenständiger 018_{h-2} -Reflex zu erkennen, was mit der Zunahme der Ox_{Mn} -Peakintensität korreliert. Für CP55-2 kann nach der Formierung kein elektrochemisch aktives LiMnO_2 detektiert werden und auch der 018_h -Reflex zeigt lediglich eine geringe asymmetrische Verbreiterung (repräsentativ für die Intensität des 018_{h-2} -Reflexes), anstelle einer ausgeprägten Schulter. Das bedeutet, die Nanozwillinge liegen innerhalb der $R\bar{3}m-1$ -Phase vor, weshalb die Phase als Sauerstoff redoxaktiv bezeichnet werden kann. Am Beispiel von CP55-2 wird jedoch erkenntlich, dass die $R\bar{3}m-1$ -Matrix neben den Nanozwillingen auch die elektrochemisch aktive NCM-Komponente beherbergen muss, schließlich liegt direkt nach der Formierung elektrochemisch aktives NCM und Peroxid vor, jedoch nur eine einzige $R\bar{3}m$ -Matrix (erkennbar an einem einzigen 018_h -Reflex), die beide Komponenten beherbergen muss. Nach dem fünften Zyklus ist die Ox_{Mn} -Peakintensität von CP55-2 im Vergleich zu MS55 weiterhin gering. Das gilt auch für die asymmetrische 018_h -Reflexverbreiterung, die nur geringfügig an Intensität gewonnen hat. Das bedeutet, auch für CP55-2 korreliert die Entwicklung des 018_{h-2} -Reflexes mit der des Ox_{Mn} -Peaks bei zunehmender Zyklenzahl und somit einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente. Die LiMnO_2 -Formierung scheint dabei von der reversiblen Redoxaktivität des Sauerstoffs erleichtert zu werden, wie der Vergleich der dQ/dV -Kurven von MS55 und CP55-2 zeigt. Nach 70 Zyklen sind sich die dQ/dV -Profile und auch die 018_h -Reflexprofile von CP55-2 und MS55 sehr ähnlich.

Dieses Ergebnis gilt so allerdings nur für MS55 und CP55-2, in deren ursprünglichem Nanokompositaufbau die Li_2MnO_3 -Domänen klein sind und gleichmäßig verteilt vorliegen. Für CP55-1, in denen große Li_2MnO_3 -artige Bereiche als monokline Blöcke vorliegen, und für CP73 mit den sehr großen Li_2MnO_3 -Domänen, gilt dieser Zusammenhang nicht direkt. Für diese beiden Materialien scheint es, im Gegensatz zu MS55 und CP55-2, nach der Formierung vorerst der 018_{h-2} -Reflex am intensivsten zu sein und sich mit zunehmender Zyklenzahl der 018_{h-1} -Reflex zu entwickeln. Den dQ/dV -Kurven des zweiten Ladezyklus von CP55-1 und CP73 kann jedoch keine besonders starke Intensität des Ox_{Mn} -Peaks, und somit elektrochemisch aktives LiMnO_2 , nachgewiesen werden. Auch nach dem fünften Zyklus, wenn im SRD der 018_{h-2} -Reflex für CP55-1 und CP73 intensiver ist als der 018_{h-1} -Reflex, ist die Intensität des Ox_{Mn} -Peaks in der dQ/dV -Kurve des fünften Zyklus für CP55-1 und CP73 noch schwächer als in MS55. Dieses Ergebnis

ist im Widerspruch zu der zuvor vorgenommenen Zuordnung von elektrochemisch aktivem LiMnO_2 mit dem 018_h -Reflex. Allerdings zeigen ausnahmslos alle Materialien die Entwicklung einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente mit zunehmender Zyklenzahl, wenn auch in Abhängigkeit von reversibel redoxaktivem Sauerstoff unterschiedlich schnell. Wie schon in Abschnitt 4.2.6 für CP55-1 herausgearbeitet, führen große Li_2MnO_3 -artige Domänen (monokline Blöcke) während der Formierung zu einem hohen irreversiblen Kapazitätsverlust (Sauerstoffverlust), nicht aber zu einer sofortigen Verdichtung und Bildung einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente. Da der Sauerstoffverlust hauptsächlich im ersten Zyklus stattfindet, die Manganmigration auf die delithiierten $\text{Li}_{\bar{U}_M}$ -Plätze aber ineffizient zu sein scheint, muss nach der Formierung als Zwischenstadium vorerst eine elektrochemisch inaktive LiMnO_2 -artige Komponente vorliegen, um das Ladungsgleichgewicht zu wahren. Diese elektrochemisch inaktive LiMnO_2 -artige Komponente wird dann mit zunehmender Zyklenzahl durch fortschreitende Manganmigration sukzessive elektrochemisch aktiviert. Das bedeutet, der 018_h -Reflex kann auch durch eine elektrochemisch inaktive LiMnO_2 -artigen Komponente verursacht werden. Die zunehmende Teilnahme von LiMnO_2 an der elektrochemischen Reaktion hat dabei keinen nachweisbaren Einfluss auf den 018_h -Reflex, scheint aber auf die 110_h -Reflexposition einzuwirken. Für MS55 und CP55-2 ist der 110_h -Reflex nach der Formierung zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Für MS55, mit der schneller voranschreitenden LiMnO_2 -Aktivierung, kann nach dem fünften Zyklus eine Relaxation zurück zu einem größeren 2θ -Winkel detektiert werden. Diese Relaxation ist für CP55-2 mit der langsamer ansteigenden Ox_{Mn} -Peakintensität erst nach dem 70. Zyklus sichtbar. Diese Relaxation des 110_h -Reflexes kann also mit einer elektrochemischen Aktivierung der LiMnO_2 -Komponente in Verbindung gebracht werden. Für CP55-1 und CP73 kommt es in den ersten fünf Zyklen auch zu einer Verschiebung des 110_h -Reflexes zu kleineren 2θ -Werten, eine Relaxation zurück zu größeren 2θ -Werten kann jedoch nicht festgestellt werden. Bei Betrachtung des Winkelbereichs $2\theta = 16,2^\circ \text{ bis } 16,8^\circ$ in Abbildung 4.75 nähert sich die 110_h -Reflexposition für MS55 und CP55-2 nach der Formierung ihrer endgültigen Position nach 70 Zyklen von kleineren 2θ -Werten her, während diese Annäherung für CP55-1 und CP73 von größeren 2θ -Winkeln aus stattfindet. Die endgültige Position des 110_h -Reflexes scheint dann festzustehen, wenn die LiMnO_2 -Komponente weitestgehend elektrochemisch aktiv ist. Für die Materialien mit den kleinen, fein verteilten Li_2MnO_3 -Domänen im pristinen Zustand (MS55 und CP55-2) scheint sich die $R\bar{3}m-2$ Metrik aus der $R\bar{3}m-1$ Metrik auszuschneiden, während für die Materialien mit großen Li_2MnO_3 -Domänen (CP55-1 und CP73) sich die $R\bar{3}m-1$ Metrik aus der $R\bar{3}m-2$ Metrik auszuschneiden scheint.

Eine zunehmende elektrochemische Aktivität der LiMnO_2 -artigen Komponente ist allerdings nicht die einzige Veränderung, die in den dQ/dV -Kurven festgestellt werden kann. So kann auch eine mit der Zyklenzahl zunehmende elektrochemische Aktivität einer

spinellartigen Komponente nachgewiesen werden. Ein Nachweis für die Spinellstruktur mittels SRD kann nicht erbracht werden. Die Spinellkomponente kann aufgrund ihrer geringen Größe und der kohärenten Einbettung in die $R\bar{3}m$ -Matrix im SRD der 70 mal zyklerten Pulver genauso wenig detektiert werden wie die Nanozwillingsdomänen in den formierten Aktivkeramiken. Mit TEM konnte gezeigt werden, dass nach der Formierung Nanodomänen in der $R\bar{3}m$ -Matrix vorliegen, die entweder mit einer zwillingsartigen oder einer spinellartigen Kationenanordnung zugeordnet werden können. Aufgrund der dQ/dV -Charakteristik wurden die nach der Formierung gefundenen Nanodomänen weitestgehend der zwillingsartigen Kationenanordnung zugewiesen. Nach 70 Zyklen scheinen diese nach der Formierung mit TEM detektierten Nanodomänen unverändert, aufgrund der dQ/dV -Charakteristik sind sie aber im hochzyklierten Zustand der spinellartigen Kationenanordnung zuzurechnen. Strukturell scheint also mit fortwährender Zyklenzahl eine Umwandlung der zwillingsartigen Kationenanordnung in eine spinellartige stattzufinden. Die Analyse der dQ/dV -Kurven legt nahe, dass die dem Ox_{Perox} -Peak abhanden gekommene Intensität sich in dem Ox_{LMO} -Peak niederschlägt. Das bedeutet, strukturell kommt es zu einer Umwandlung der Nanozwillingsdomänen, welche als Zentren für eine reversible Peroxidbildung fungieren, in die spinellartige Struktur, wobei die Fähigkeit reversibel Peroxide zu bilden verloren geht. Das erklärt auch, warum MS55 mit der höchsten reversiblen Beteiligung des Sauerstoffs an der elektrochemischen Reaktion, am schnellsten eine Spinellsignatur in der dQ/dV -Charakteristik zeigt. Somit scheinen beide strukturellen Umwandlungen, die $LiMnO_2$ - und die Spinell-Formierung, durch elektrochemisch aktiven Sauerstoff beschleunigt zu werden. Tabelle 4.15 fasst die strukturellen und elektrochemischen Veränderungen in Li-reichen NCM Nanokomposite aufgrund von fortwährender Delithiierung und Lithiierung noch einmal zusammen.

	TEM	104 _h	018 _h	110 _h	dQ/dV
Peroxid	Nano-zwillingsdomänen	2 θ ↓	2 θ ↓	2 θ ↓	Ox_{Perox} - Ox_{Perox} ↑
EC-inaktives $LiMnO_2$	-	-	Spaltung?	-	-
EC-aktives $LiMnO_2$	-	-	Spaltung	Relaxation 2 θ ↑	Ox_{Mn} - Ox_{Mn} ↑
Spinell	Nano-spinell-domänen	Verbreiterung?	Verbreiterung?	Verbreiterung?	Ox_{Perox} - Ox_{Perox} ↓ Ox_{LMO} - Ox_{LMO} ↑

TABELLE 4.15: Zusammenfassung der elektrochemischen und der Strukturanalyse bei fortgeführter Zyklisierung.

4.4 *In-situ* Synchrotron-Pulverbeugung während des ersten Zyklus

Die Rietveldverfeinerung der 140 Synchrotron-Diffraktogramme von CP55-2 und CP73 bei unterschiedlichen Lade- beziehungsweise Entladezuständen erfolgte automatisiert mit dem Programm Fullprof. Wie die vorangegangene *ex-situ* Rietveldanalyse der zyklisierten Materialien in Abschnitt 4.3.2 gezeigt hat, sollte lediglich die verfeinerte Gittermetrik interpretiert werden. Die zuvor beschriebene zweite $R\bar{3}m$ -Phase ist in der *ex-situ* SRD-Analyse für CP55-2 und CP73 nach dem Formierzyklus nicht besonders ausgeprägt und konnte erst nach fortgeschrittener Zyklenzahl anhand zusätzlicher $R\bar{3}m$ -Reflexe nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde die automatisierte Rietveldverfeinerung mit einer einzigen $R\bar{3}m$ -Phase durchgeführt. Um die Reflexbreiten anzupassen wurde der X und Y Parameter und die anisotrope Verspannung der c_h -Achse zur Verfeinerung freigegeben, sie werden allerdings nicht weiter besprochen. Eine Verfeinerung der Besetzungszahlen und der Atomkoordinaten wurde nicht zugelassen. Die C2/m-Reflexe im $2\theta = 5,2^\circ$ bis $9,2^\circ$ Bereich konnten nicht ausgewertet werden, da sie durch einen breiten Reflex des Polyethylen-Separators überlagert sind [26]. Zusätzlich beinhalten sie wie zuvor schon erwähnt keine Information über die $R\bar{3}m$ -Struktur und der Winkelbereich wurde dementsprechend nicht in die Verfeinerung mit aufgenommen. Auch $R\bar{3}m$ -Reflexe sind teilweise durch Reflexe des Al-Stromsammlers und der Lithium-Anode in Abhängigkeit des Ladezustands überlagert. Tabelle 4.16 fasst das für die Verfeinerung verwendete Strukturmodell zusammen.

Im Folgenden wird versucht die Veränderungen der Gittermetrik mit den jeweils elek-

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Li _{Li}	3b	0	0	0,5	1
Mn _{ÜM}	3a	0	0	0	0,54
Li _{ÜM}	3a	0	0	0	0,2
Ni _{ÜM}	3a	0	0	0	0,13
Co _{ÜM}	3a	0	0	0	0,13
O	6c	0	0	0,258	1
Freigegebene Strukturparameter					
Gittermetrik: a und c					
Mikrostruktur: X und Y					
Anisotrope Verspannung der c_h -Achse					

TABELLE 4.16: Strukturmodell für die *in-situ* SRD Rietveldverfeinerung. Die in dieser Tabelle eingetragenen Besetzungszahlen entsprechen der Zusammensetzung $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,5\text{NCM}$. Für CP73 wurden die Besetzungszahlen der Zusammensetzung entsprechend angepasst.

trochemisch aktiven Strukturkomponenten in Verbindung zu bringen. Deshalb wurde in die Darstellung von a_h und c_h über dem Ladezustand/Messpunkt auch die entsprechenden Lade- und Entladekurve und deren dQ/dV -Kurven mit aufgenommen. Zuvor wird

ein Vergleich der Kapazitätsbeiträge der CP55-2 und CP73 *in-situ* Testzellen mit den erreichten Kapazitäten der *ex-situ* Testzellen für den Formierzyklus aus Abschnitt 4.1.1 vorgenommen. Auf eine Einteilung in elektrochemisch aktives LiMnO_2 und reversibel redoxaktiven Sauerstoff wird verzichtet, weil die Analyse der dQ/dV -Kurven in Abschnitt 4.1.4 gezeigt hat, dass sich die LiMnO_2 -artige Komponente erst mit fortgeschrittener Zyklierung bildet und somit kaum zur Entladekapazität beiträgt. Dementsprechend ist nahezu alle Kapazität, die über den Beitrag der NCM-Komponente hinausreicht reversibel redoxaktivem Sauerstoff zuzurechnen.

4.4.1 Galvanostatische Lade- und Entladekurven der *in-situ* Testzellen

Abbildung 4.83 a) und b) zeigt die Lade- und Entladekurven der *in-situ* SRD Testzellen von CP55-2 und CP73. Der Vergleich mit den in Abbildung 4.1 gezeigten Lade- und Entladekurven der entsprechenden *ex-situ* Testzellen des Formierzyklus zeigt für CP55-2 eine gute Übereinstimmung. CP73 erreicht in der *in-situ* Testzelle allerdings eine deutlich höhere Lade- und auch Entladekapazität. Das ist vermutlich auf kinetische Effekte

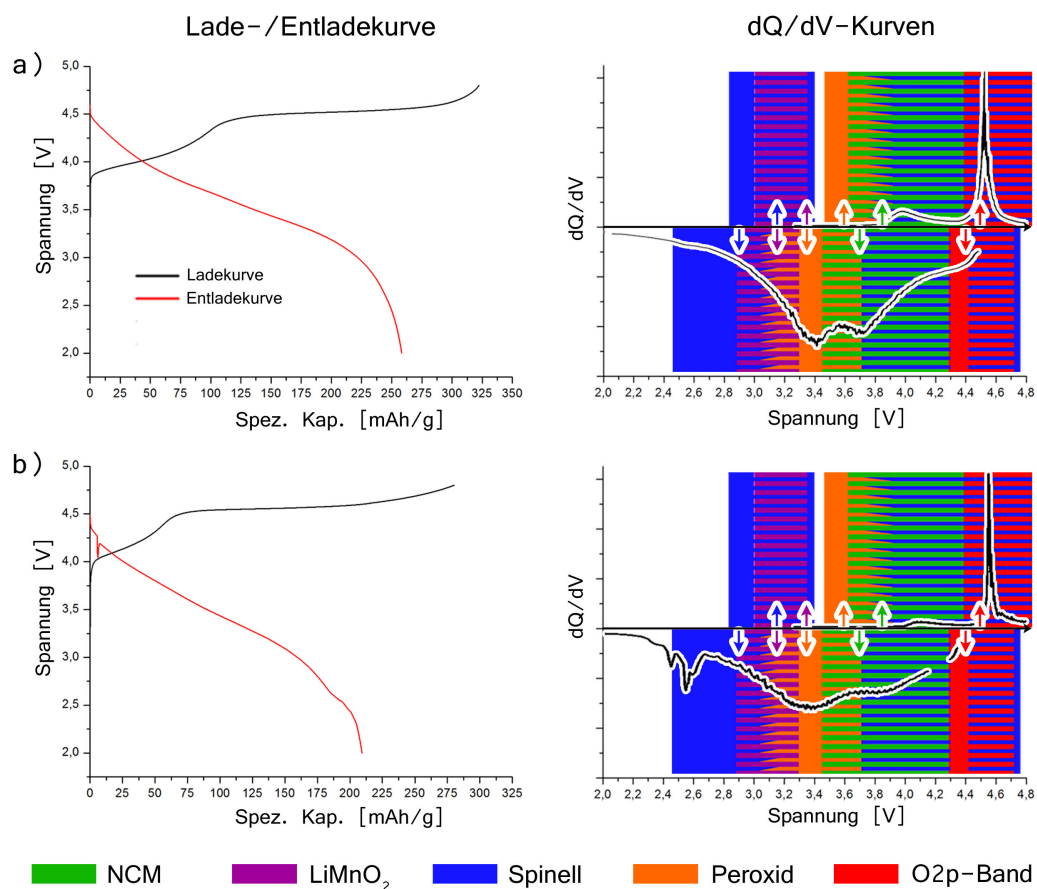


ABBILDUNG 4.83: Lade- und Entladekurven der *in-situ* SRD Testzellen. a) CP55-2 und b) CP73.

zurückzuführen, da die *in-situ* SRD Testzellen mit einer C/10-Rate zyklisiert wurden,

bei der sich das System näher am Gleichgewichtszustand befindet als bei der doppelt so schnellen C/5-Rate, die für die *ex-situ* Testzellen verwendet wurde. Leider war es aufgrund der überschaubaren Menge an Probenmaterial nicht möglich eine Testreihe zur Ratenfähigkeit der verschiedenen Aktivmaterialien zu fahren, weshalb hier auf eine Interpretation der Unterschiede verzichtet wird. Die Tatsache, dass das CP55-2 Material kaum, das CP73 Material jedoch einen deutlichen Einfluss der Rate zeigt, lässt jedoch auf ein nichtlineares Verhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung schließen. In den in Abbildung 4.83 mit dargestellten dQ/dV -Kurven von CP73 ist im Vergleich zu der *ex-situ* Testzelle (siehe Abbildung 4.9) der Reduktionspeak bei circa 2,5 V deutlich intensiver. Für diesen Peak wurde in Abschnitt 4.1.4 keine extra Zuordnung vorgenommen, da er mit fortgeschrittener Zyklenzahl verschwindet. Es wird im weiteren Verlauf angenommen, dass es sich auch um einen Spinell-Peak handelt (möglicherweise um x in einem überlithiierten Spinell $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$).

4.4.2 *In-situ* SRD-Analyse von CP55-2

Abbildung 4.84 zeigt die grafische Darstellung der aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Gitterparameter für CP55-2. Aufgetragen sind in a) die Lade-/Entladekurve (schwarz) mit der entsprechenden dQ/dV -Kurve (grün), in b) der c_h -Parameter und in c) der a_h -Parameter der $R\bar{3}m$ -Metrik über den entsprechenden Messpunkten. In d) ist der Verlauf der Reflexpositionen und Intensitäten während des Formierzyklus im Winkelbereich $2\theta = 16^\circ$ bis 18° aufgetragen. Die eingezeichneten Linien sollen Bereiche trennen, in denen unterschiedliche Prozesse zu einer Veränderung der Gittermetrik führen. Der Verlauf des c_h - und a_h -Parameters des CP55-2-Aktivmaterials ist weitgehend mit den von Mohanty et al. präsentierten *in-situ* XRD-Daten für den Formierzyklus von $\text{Li}_{1,2}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ Aktivmaterial vergleichbar und zeigt somit gute Übereinstimmung mit Literaturwerten für ein System mit sehr ähnlicher Zusammensetzung [108].

Es gibt diverse Publikationen, die die Veränderung der Metrik mit zunehmender Delithiierung unterschiedlich interpretieren [26, 57, 108, 109]. Einig sind sich alle, dass es in Bereich 1, in dem NCM-Komponente aktiv ist, vorerst zu einer Verlängerung des c_h -Parameters kommt, weil mit zunehmender Delithiierung der Lithiumlage deren abschirmende Wirkung auf die negativ geladenen Sauerstoff-Ionen geschwächt wird und die Schichten beginnen sich aufgrund Coulomb'scher Wechselwirkung abzustößen. Gleichzeitig verringert sich der Ionenradius von Nickel und Kobalt mit zunehmender Oxidationsstufe, weshalb der a_h -Parameter schrumpft. Bereich 1 ist abgeschlossen, sobald die Ladekurve in das Spannungsplateau um 4,5 V im Aktivitätsbereich von $\text{Ox}_{\text{O}_{2p}}$ mündet. Bereich 2 wird so interpretiert, dass nun der Sauerstoff an der Oberfläche oxidiert

und elektrolytisch abgespalten wird. Es wird nicht davon ausgegangen, dass dem Sauerstoff 2p Band Elektronen entzogen werden (delokalisierte Ladungsträger), weil der a_h -Parameter in diesem Bereich weitestgehend konstant bleibt. Ein Elektronenentzug am Sauerstoff würde zu einem Ladungszustand $O^{2-(-x)}$ führen, was einer Schwächung der kovalenten Bindung von Übergangsmetall-Sauerstoff entspräche und infolgedessen eine Verlängerung des Bindungsabstandes, repräsentiert durch eine Zunahme des a_h -Parameters, zur Folge haben müsste. Durch die elektrolytische Sauerstoffabspaltung nach Gleichung 2.2 wird weiteres Lithium aus der Lithiumlage entfernt, was zur Folge hat, dass der c_h -Parameter weiterhin gestreckt wird (wenn auch wesentlich langsamer als in Bereich 1). In Bereich 3 beginnt der c_h -Parameter wieder zu schrumpfen und der a_h -Parameter leicht zu steigen. Hier setzt die Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band ein, wodurch einerseits die Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindung (a_h -Parameter) und andererseits die elektrostatische Abstoßung der Sauerstoffschichten (c_h -Parameter) geschwächt wird. Grey et al. haben anhand von first-principles Berechnungen gezeigt, dass Lithium ohne Energieaufwand in Li_2MnO_3 aus der 2b-Lage in die Tetraederlücken des ccp-O-Gitter springt, sofern genug Leerstellen auf den angrenzenden Oktaederplätzen der Lithiumlage existieren. Dazu sind allerdings drei angrenzende Leerstellen auf der Lithiumlage, eine sogenannte Trivakanz, notwendig [110, 111]. Das von Grey et al. vorgestellte Modell für eine Lithium-Migration von dem 2b-Platz in die Tetraederlücke ist in Abbildung 4.85 gezeigt. Die Schrumpfung der c_h -Achse in Bereich 3 kann dementsprechend auch damit begründet werden, dass das Li_{UM} von der Übergangsmetalllage in die Tetraederlücke rutscht und damit der elektrostatischen Abstoßung der Sauerstoffschichten wieder entgegenwirkt. Bereich 4 ist gekennzeichnet von einem deutlichen Anstieg in der Ladespannung und einer spontanen Kontraktion der c_h -Achse begleitet von einer Expansion der a_h -Achse. Ähnliches Verhalten wurde von Yabuuchi et al. auch für reines NCM bei starker Delithiierung beobachtet, allerdings ohne einen signifikanten Bereich 2 [26]. Mohanty et al. erklären das schrumpfen der c_h -Achse bei zunehmender Delithiierung in Li-reichen Schichtoxiden mit einer Lithium-Migration von der Übergangsmetalllage (2b-Plätze der Li_2MnO_3 -Struktur) auf die Lithiumlage, wodurch der elektrostatischen Abstoßung der Sauerstoffschichten wieder entgegengewirkt wird [108]. Lu et al., die mit *in-situ* XRD $Li_{1,22}Ni_{0,17}Mn_{0,61}O_2$ -Aktivmaterial untersucht haben, sehen den Grund für die Kontraktion des c_h -Parameters in der Migration von Übergangsmetallen auf die Lithiumlage [109]. In Bereich 4 wird eine Spannung $> 4,55$ V erreicht, die ausreichend sein könnte, um Lithium wieder aus der Tetraederlücke zu entfernen. Während Xu et al. davon ausgehen, dass eine Spannung $> 5,0$ V notwendig ist, um Lithium aus der Tetraederlücke zu heben, haben Grey et al. einen Wert von 4,12 V berechnet, den sie allerdings auf 4,8 V nach oben korrigieren (ihrer Aussage nach, weil berechnete Werte oft zu niedrig ansetzen). Ein experimenteller Wert zur Entfernung von Lithium aus der

Tetraederlücke liegt für einen $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$ -Spinell bei 4,7 V bei gleichzeitiger Oxidation des Nickels [110, 111]. Die Analyse der Kapazitätsbeiträge und der dQ/dV -Kurven hat ergeben, dass während des Spannungsplateaus peroxidartige Anionen entstehen, wobei deren Formierung eine irreversible Veränderung der Struktur zur Folge hat, die mit den *ex-situ* Methoden TEM und SRD nachgewiesen wurde. Somit kann Abschnitt 4 anhand der hier gezeigten Veränderung der Metrik folgendermaßen erklärt werden: Die Spannung ist jetzt ausreichend um Lithium aus den Tetraederlücken zu entfernen. Gleichzeitig wird das stark oxidierte Sauerstoff 2p Band instabil und es kommt zu der spontanen Entstehung von O_2^{2-} -Anionen. Welche Auswirkungen die Störung des Sauerstoffgitters durch die Peroxidformierung auf die Gitterparameter a_h und c_h hat kann nicht beurteilt werden. Die TEM-Analyse zeigt jedoch, dass nach der Formierung lokale Kationenordnungen im ccp-O-Gitter vorliegen, die am besten mit Zwillingsorientierungen der Schichtstruktur(en) mit einer c_h -Achsen Ausrichtung entlang alternativer Raumdiagonalen des kubischen dicht gepackten Sauerstoffgitters beschrieben werden können. In Abbildung 4.86 ist schematisch das Modell der Nanozwillingsdomänen dargestellt. In a) ist der pristine Zustand ohne Zwillingsdomäne gezeigt. In b) ist der Zustand nach der Peroxidbildung mit zwillingsartigen Kationenanordnungen (C2/m) gezeigt. Der große rote Punkt im Zentrum soll das O_2^{2-} -Ion symbolisieren. Im stark delithiierten Zustand wirken die Übergangsmetallkationen auf der „Lithiumlage“ in der Zwillingsdomäne der elektrostatischen Abstoßung der Sauerstoffschichten entgegen, was symbolisch über die grünen Pfeile in Abbildung 4.86 b) dargestellt ist. Das erklärt die spontane und starke Verkleinerung des c_h -Parameters in Bereich 4.

Für den Entladevorgang konnten keine publizierten Daten und Interpretationen in der Literatur gefunden werden, wie die Lithiierung von staten geht. Die Lithiierung beginnt mit Bereich 5 mit der Elektronenaufnahme in das Sauerstoff 2p Band. Dadurch wird der Sauerstoff wieder negativer, weshalb die sich abstoßenden Coulombkräfte größer werden, was sich in einer geringfügigen Expansion der c_h -Achse äußert. Danach wird in Bereich 6 Nickel und Kobalt reduziert, wie der Re_{NCM} -Peak zeigt. Dabei kommt es zu einer Expansion des c_h -Parameters. Dieses Ergebnis ist widersprüchlich, schließlich müsste eine Einlagerung von Lithium zwischen die sich abstoßenden Sauerstoffschichten zu einer Abschwächung der wirkenden Coulombkräfte führen und der c_h -Parameter eigentlich kleiner werden. Allerdings kommt es während der O_2^{2-} -Bildung zu einer irreversiblen Veränderung der Struktur. Diese Veränderung kann *ex-situ* nicht nur im TEM sondern auch mit der statistisch belastbaren Methode *ex-situ* SRD anhand der allgemeinen Weitung der $R\bar{3}m$ -Metrik bestätigt werden. Darüber wurde in Abschnitt 4.3.4 abgeleitet, dass die Nanozwillingsbildung und die Weitung der Gittermetrik in Verbindung stehen. In Abbildung 4.86 c) ist der lithiierte Zustand nach der Entladung dargestellt, wobei hier aus Gründen der Übersicht lediglich die Zwillingsdomäne lithiiert dargestellt ist. Die aufgrund der Nanozwillingsimplementierung verursachte Streckung von a_h und c_h

der $R\bar{3}m$ -Matrix ist durch die in Abbildung 4.86 c) eingezeichneten grünen Pfeile symbolisch dargestellt. Die TEM-Analyse an formiertem MS55 und CP55-2 hat gezeigt, dass nach der Formierung gleichmäßig im Partikel verteilte Nanozwillinge vorliegen (siehe Abbildung 4.48 e) und 4.54 f). Dementsprechend kommt es zu einer gleichmäßigen Verspannung der $R\bar{3}m$ -Matrix, was sich in einer allgemeinen Weitung der Gittermetrik äußert, die dann im SRD messbar ist. Über einen solchen Mechanismus kann erklärt werden, warum eine Lithiierung zu der beobachteten Weitung des c_h - und a_h -Parameters in Bereich 6 führt. In Bereich 7 beginnt die Reduktion der peroxidartigen Anionen. Er kennzeichnet sich durch einen weniger stark steigenden c_h -Parameter. Gleichzeitig expandiert die a_h -Achse weiter, wobei sie gegen Ende abflacht. Daraus wird folgender Mechanismus abgeleitet: Die Lithiumlage ist nahezu vollständig gefüllt und für die weitere Lithiierung des Materials findet nun eine Migration zurück in die „2b-Plätze“ der Li_2MnO_3 -Fragmente statt. Dadurch, dass das Lithium auf die leeren 2b-Plätze auf der Übergangsmetalllage gelangt, wird das Gitter hauptsächlich in a_h/b_h -Richtung gedehnt, wodurch der a_h -Parameter kontinuierlich gestreckt wird.

An den in Abbildung 4.84 d) gezeigten Diffraktogrammen lässt sich die Änderung der Metrik nachverfolgen. Der 110_h -Reflex hat keinen Beitrag aus der c_h -Achse und ist repräsentativ für die Änderungen im a_h -Parameter, während die Änderung des c_h -Parameters anhand des 018_h Reflexes nachvollzogen werden kann. In Bereich 7 beginnt auch eine deutliche Reflexaufspaltung des 113_h -Reflexes, welche in dieser Form nicht im *ex-situ* SRD gefunden wurde. Diese nimmt in Bereich 8 der offenen Klemmspannung noch einmal erheblich zu. Die Reflexaufspaltung zeugt von einer zweiten Phase und das charakteristische Bild kann durch Vergleich mit von Yang et al. präsentierten *in-situ* XRD-Daten von LiMn_2O_4 -Spinell möglicherweise einer delithiierten Spinellphase zugeordnet werden [112]. Dabei ist erstaunlich, dass es bei der offenen Klemmspannung weiter zu drastischen Änderungen der Metrik kommt. Es ändert sich das c_h/a_h -Verhältnis von 5,09 zu 5,06 wodurch es in Richtung kubische Metrik verschoben wird, jedoch weiterhin weit von dem idealen Achsenverhältnis von $\approx 4,9$ entfernt ist.

4.4.3 *In-situ* SRD-Analyse von CP73

Die *in-situ* SRD-Analyse von CP73 unterscheidet sich beträchtlich von den Ergebnissen für das CP55-2-Material. Trotzdem müssen hier ähnliche Prozesse ablaufen. Betrachtet man die Veränderungen der Metrik des CP73-Aktivmaterials während des Formierzklus in Abbildung 4.84, so kann wieder eine Unterteilung in verschiedene Bereiche vorgenommen werden. Bereich 1 in der Ladekurve ist analog zu CP55-2 mit der Oxidation von Nickel und Kobalt und der Delithiierung der Lithiumlage zu erklären. Dabei expandiert die c_h -Achse und die a_h -Achse kontrahiert. Zu beachten ist, dass die Metrik

von CP73 sich relativ zu CP55-2 weniger stark verändert, da aufgrund des geringeren NCM-Gehalts der Lithiumlage unter 4,5 V weniger Lithium entzogen werden kann. Bereich 2 mit dem geringeren Anstieg des c_h -Parameters und dem nahezu konstanten a_h -Parameter ist deutlich schmaler als für CP55-2. Dementsprechend scheint der Bereich der elektrolytischen Sauerstoffabspaltung unter paralleler Lithiumauslagerung weniger stark ausgeprägt zu sein als in CP55-2. Der Übergang zu Bereich 3 ist dort angesetzt, von wo an der a_h -Parameter wieder expandiert und eine Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band stattfindet und die Übergangsmetall-Sauerstoffbindung geschwächt wird. Dabei vergrößert sich allerdings auch der c_h -Parameter weiter, was das Material deutlich von CP55-2 unterscheidet. Das Verhalten soll folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund des geringen Anteils an Nickel und Kobalt ist die Lithiumlage noch stark lithiiert und es stehen kaum Trivakanzen zur Verfügung, die eine Delithiierung der Übergangsmetalllage erlauben würden. Die weitere Delithiierung der Lithiumlage führt in Bereich 3 dazu, dass der c_h -Parameter weiter ansteigt obwohl es zur Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band kommt. Bereich 4 steigt der c_h -Parameter weiter, der a_h -Parameter ändert sich jedoch nicht mehr. Ein konstanter a_h -Parameter bedeutet, dass sich x für die $O^{2-(-x)}$ -Ionen nicht mehr ändert, also der maximale Wert für die Lochinjektion erreicht ist. Das bedeutet für jedes weitere Loch, das injiziert wird ändert sich nicht mehr x , sondern es wird ein Peroxid gebildet. Weil der Partikel weiterhin stark lithiiert ist, wird dabei keine spontane Kontraktion des c_h -Parameters beobachtet. Die Sauerstoffschichten sind weiterhin durch das Lithium gut abgeschirmt und die mit TEM beobachtete Durchmischung der Lithium- und der Übergangsmetalllage hat keinen messbaren Einfluss auf den c_h -Parameter.

Mit dem Übergang zu Bereich 5 beginnt der Entladevorgang. Auch dieser startet mit der Injektion von Elektronen in das Sauerstoff 2p Band, weshalb die elektrostatische Abstoßung zwischen den Schichten zunimmt und der c_h -Parameter vorerst leicht expandiert. In Bereich 6 ist wieder Nickel und Kobalt elektrochemisch aktiv, wobei hier die Lithiierung der Lithiumlage den erwarteten Effekt einer kontrahierenden c_h -Achse hat. Der nun folgende Bereich 7 ist noch mal in a und b unterteilt. In 7a ist die Peroxidreduzierung aktiv, wobei nahezu keine Veränderung des a_h - und c_h -Parameters festzustellen ist. Dieser Bereich ist gleich zu beschreiben wie Bereich 7 von CP55-2. Es findet eine Lithiierung der „2b-Plätze“ in die Überreste der Li_2MnO_3 -Strukturkomponente statt. In Bereich 7b ist dann die spinellartige Komponente elektrochemisch aktiv. In Bereich 8 ändern sich die Gitterkonstanten bei offener Klemmspannung wie für CP55-2 spontan, wobei die c_h -Achse kontrahiert und die a_h -Achse verlängert wird. Dabei verschiebt sich das c/a -Verhältnis von 5,03 zu 5,01 auch in Richtung kubisch, womit es näher am idealen Verhältnis von 4,9 ist als CP55-2.

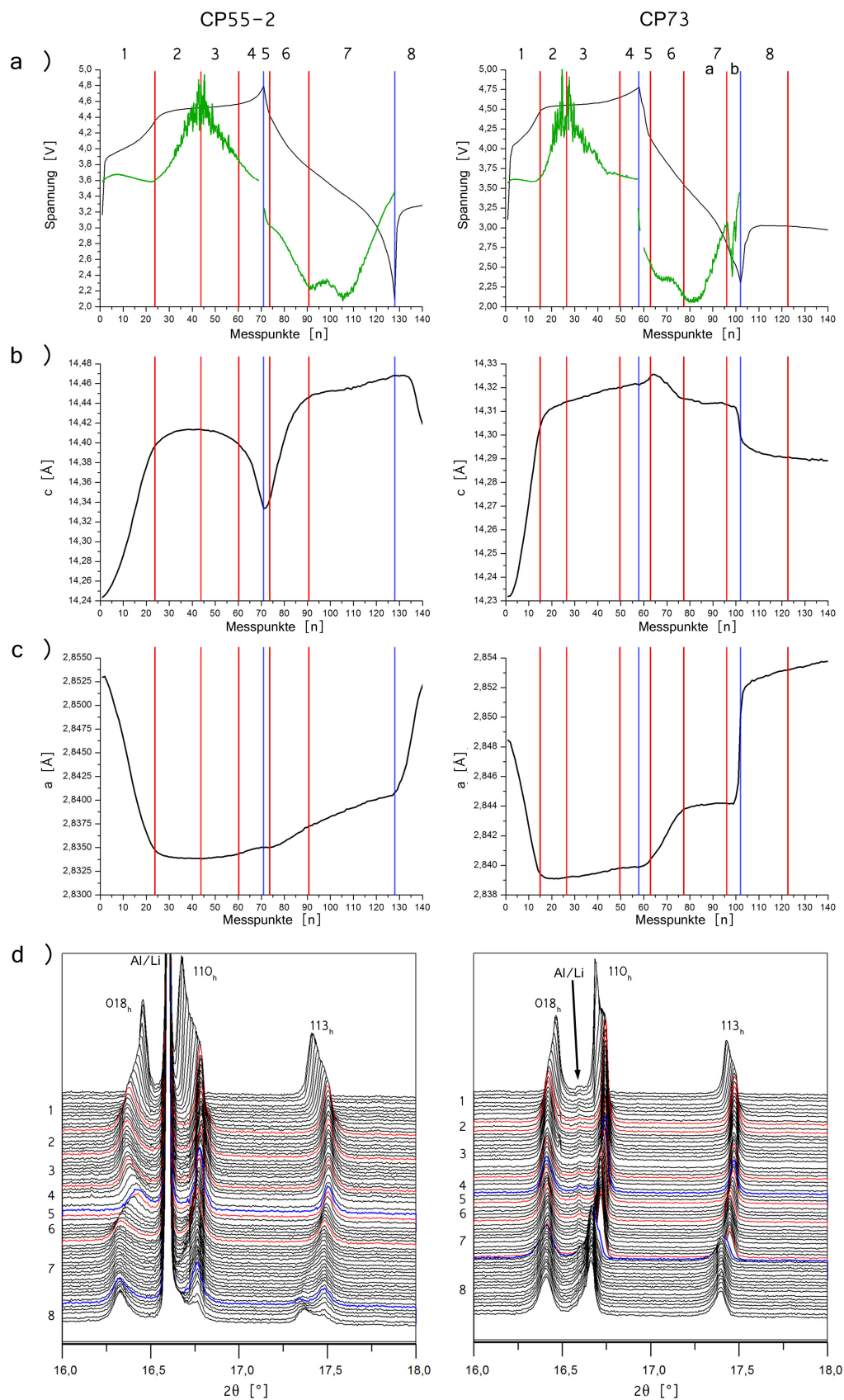


ABBILDUNG 4.84: Ergebnisse der automatischen Rietveldverfeinerung der *in-situ* SRD-Daten.

A292

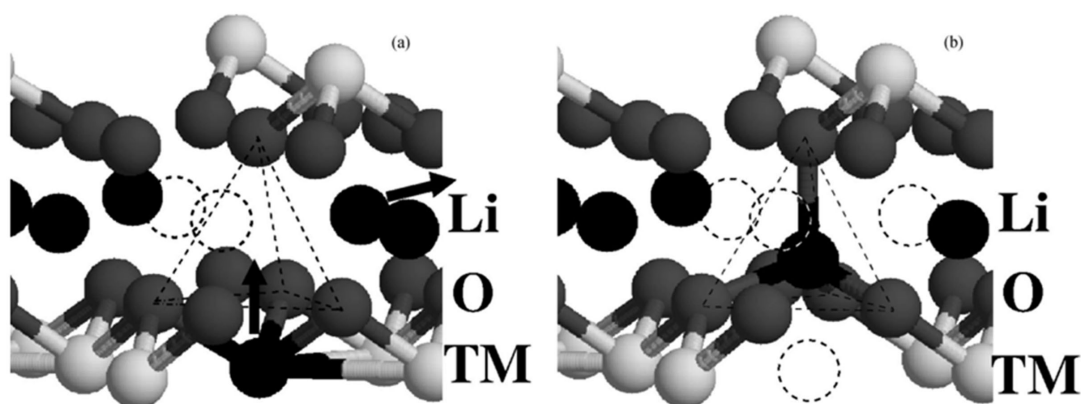
Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (9) A290-A293 (2004)

Figure 2. (a) Li (black) in the transition metal layer is calculated to energetically favor moving into an adjacent tetrahedron in the Li layer when the three face-sharing octahedra in the Li layer are vacant. Pictured is a cross section of the layered structure. Each respective layer is labeled on the right (transition metals (TM) are light gray, oxygen dark gray, and lithium black). A tetrahedron adjacent to a Li in the TM plane has two nearest-neighbor octahedra vacant (vacancies are indicated by dashed circles). The arrows describe the steps to forming tetrahedral Li. The third face-sharing octahedron in the Li plane is vacated (upper right arrow), then the Li in the TM plane hops into the adjacent tetrahedron now lacking face-sharing cations (lower center arrow). (b) The result of the Li rearrangement indicated by the arrows (a) is a tetrahedral Li in the Li plane. The four nearest-neighbor octahedra are vacant. Hence the tetrahedral Li does not share a polyhedron face with any other cation. This is the same nearest-neighbor environment that Li inhabits in spinel.

ABBILDUNG 4.85: Das von Grey et al. vorgestellte Modell einer Trivakanz auf der Lithiumlage. Diese ist notwendig für die Lithium-Migration von dem 2b-Platz in die Tetraederlücke des ccp-O-Gitters [110].

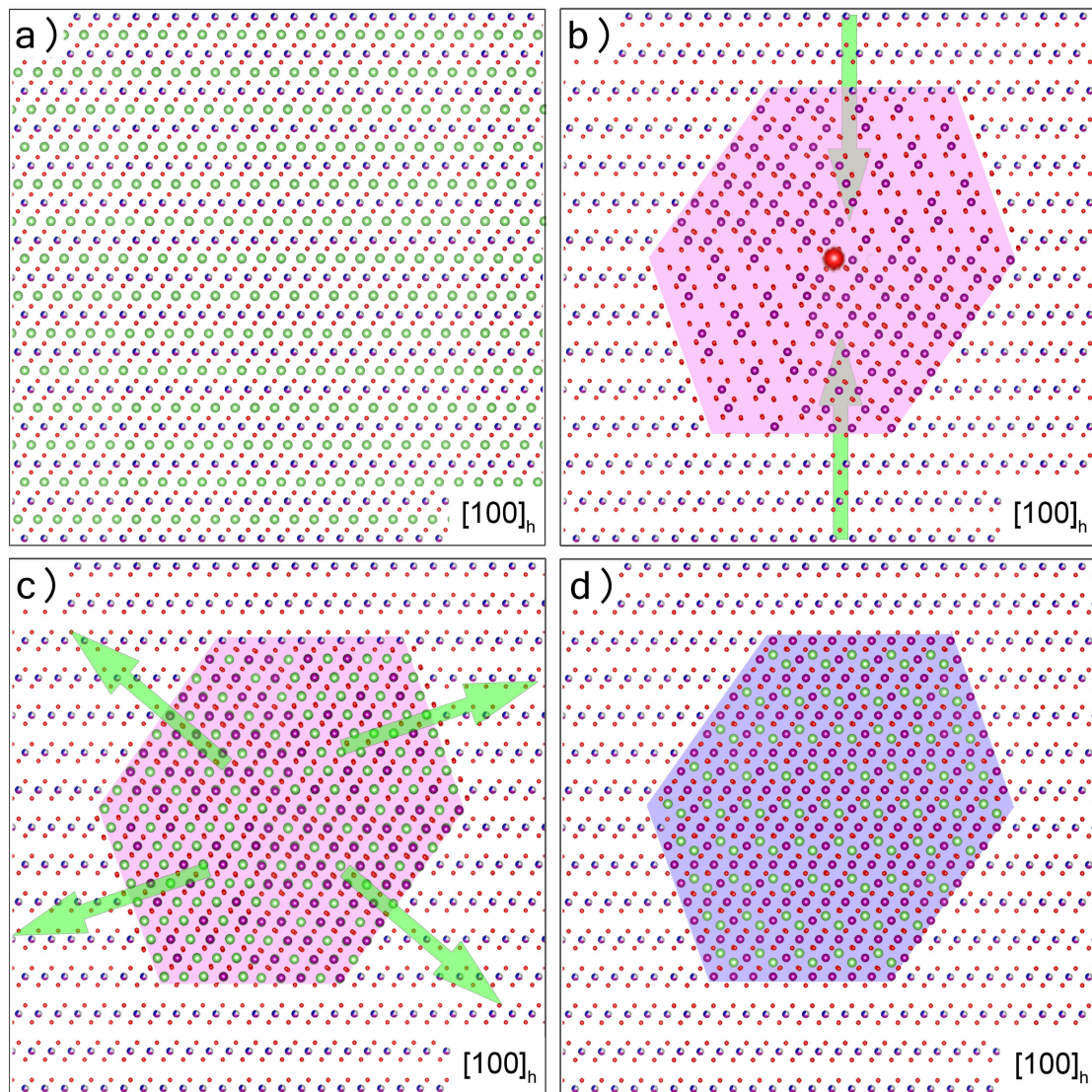


ABBILDUNG 4.86: Atommodell von a) der lithiierten $R\bar{3}m$ -Matrix Schichtstruktur, b) eines delithiierten Nanozwillings in der $R\bar{3}m$ -Matrix Schichtstrukturmatrix mit symbolisiertem Peroxid-Anion. Die Übergangsmetalle auf der Lithiumlage im Nanozwillingsbereich führen zu einer Lokalen Kontraktion der c_h -Achse der Matrix (zur besseren Visualisierung sind die Übergangsmetalle der Matrixstruktur nicht mit eingezeichnet). c) Atommodell des lithiierten Zwillings, die lithiierten Nanozwillinge führen zu einer Expansion der a_h - und c_h -Achse der Matrixstruktur (zur besseren Visualisierung sind das Lithium in der Matrixstruktur nicht mit eingezeichnet). d) Atommodell der spinellartigen Nanodomäne nach der Umwandlung des Nanozwillings.

Kapitel 5

Diskussion und Fazit

5.1 Modellbildung und mögliche Erklärungen für die Abhängigkeiten von der Kompositstruktur

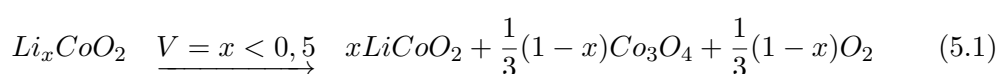
Die Auswertung der Daten in Kapitel 4 hat gezeigt, dass nicht nur die reversible Sauerstoff-Redoxaktivität und der irreversible Sauerstoffverlust von der pristinen Nanostruktur abhängt, sondern auch die Formierung der elektrochemisch aktiven LiMnO_2 - und der Nanozwillingsdomänen beziehungsweise der spinellartigen Komponente. Im Diskussions- teil soll versucht werden, Modelle zu entwickeln, die die diversen Abhängigkeiten von der pristinen Nanokompositstruktur erklären können. Dabei wird jedes Phänomen, so weit es geht, isoliert mit einem eigenen Modell beschrieben. Zuerst wird die Ursache für die reversible Sauerstoff-Redoxaktivität und den irreversiblen Sauerstoffverlust über die elektronischen Bandstruktur abgeleitet. Anschließend wird die Formierung von LiMnO_2 über Migrationsprozesse auf der Übergangsmetalllage hergeleitet und zum Schluss die Nanozwillings- und Spinellformierung diskutiert.

5.1.1 Reversible Sauerstoff-Redoxaktivität und pristine Nanostruktur

Die elektronische Bandstruktur der untersuchten Materialien wurde in dieser Arbeit nicht explizit untersucht beziehungsweise keine der verwendeten Methoden kann einen direkten Aufschluss über die vorliegende elektronische Bandstruktur geben. Trotzdem wurde im Verlauf der Auswertung in Kapitel 4 immer wieder auf die Bandstruktur zur Erklärung bestimmter Eigenschaften verwiesen. Weil sich die elektronische Bandstruktur aus den Bindungsverhältnissen beziehungsweise der Hybridisierung von Atomorbitalen der im Festkörper vorhandenen Atome ergibt, erscheint es möglich einige Eigenschaften der Bandstruktur über die Strukturgegebenheiten abzuleiten. Natürlich sollte man sich

dabei bewusst sein, dass es sich um rein theoretische Annahmen handelt, die die real vorliegenden Bedingungen nicht allumfassend korrekt beschreiben. Trotzdem wird hier der Versuch gewagt, ein Modell zu entwickeln, welches die unterschiedlichen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Li-reichen NCM Nanokomposite auf Basis der elektronischen Bandstruktur beschreiben sollen.

Bei einem Potential unter 4,5 V wechseln lediglich Nickel und Kobalt ihre Oxidationsstufen, weshalb das im weiteren Verlauf nicht weiter erwähnt wird. Ab einem Ladepotential von 4,5 V kommt es dann zur Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band, wodurch einerseits neutraler Sauerstoff irreversibel abgespalten wird und andererseits Peroxide gebildet werden. Die Ergebnisse von CP55-1, CP55-2 und MS55 zeigen, dass die Nanokompositstruktur dabei einen erheblichen Einfluss darauf hat, welcher der beiden Prozesse bevorzugt abläuft. Es konnte festgestellt werden, dass ein irreversibler Sauerstoffausbau dominiert, wenn größere kristalline Bereiche mit Li_2MnO_3 -artiger Konfiguration vorliegen (entsprechend der monoklinen Blöcke in CP55-1). Wie zuvor beschrieben, ist davon auszugehen, dass es einen Grenzwert für die Lochinjektion gibt, ab dem das Sauerstoff 2p Band instabil wird. Wären die Partikel defektfreie Einkristalle, so läge ein ebenes Sauerstoff 2p Band vor (über den Kristallit einheitliches Potential) in denen sich Ladungsträger vollständig delokalisieren könnten. Unter diesen Umständen wäre davon auszugehen, dass es bei Erreichung des Grenzwertes für Lochinjektion zu einer spontanen, über den ganzen Kristall reichenden Instabilität des Sauerstoff 2p Bandes kommt. Dies würde vermutlich zur Folge haben, dass sich die delokalisierten Ladungsträger am Sauerstoff lokalisieren, welcher dann neutral den Partikel verlassen kann. Dieser Mechanismus wäre der elektrolytischen Abspaltung von neutralem Sauerstoff gleichzusetzen. Als Beispiel für eine solche Reaktion kann die Dekomposition von Li_xCoO_2 für $x < 0,5$ angeführt werden. Ähnlich zu den monoklinen Blöcken in CP55-1 liegt LiCoO_2 üblicherweise kristallin mit einer (vergleichsweise) geringen Anzahl von Defekten vor. Ensling et al. [113] konnten nachweisen, dass es ab einem Ladepotential von 4,2 V beziehungsweise einer Delithierung von $x < 0,5$ zur Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band in LiCoO_2 kommt. Daraufhin wird dieses instabil und es kommt zur spontanen Dekomposition von LiCoO_2 [114] nach Gleichung 5.1:



Eine solche spontane Ausgasung von molekularem Sauerstoff erklärt auch, warum ausschließlich für CP55-1 mit den monoklinen Blöcken gerissene und aufgesprungene Partikel nach der Formierung gefunden wurden.

Die Erreichung des Grenzwerts für die Lochinjektion kann aber auch dazu führen, dass das Sauerstoff 2p Band zwar instabil wird, aber Anstatt den Sauerstoff zu neutralisieren

und auszubauen, es energetisch günstiger ist Peroxide zu bilden. Die einzige verwertbare Information über die Lage des Sauerstoff 2p Bandes kann der dQ/dV -Darstellung der Entladekurve entnommen werden. Die Auswertung für CP37 und CP73 hat gezeigt, dass die Elektronenaufnahme in das Sauerstoff 2p Band für die erste Entladung, je nach Zusammensetzung, bei deutlich unterschiedlichen Potentialen stattfindet. Der $Re_{O_{2p}}$ -Peak liegt für CP37 bei 4,6 V und für CP73 bei 4,3 V. Ein Kontaktwiderstand wird dabei als Ursache für die unterschiedlichen Potentiale ausgeschlossen, denn eine parallele Verschiebung der übrigen Reduktionspeaks liegt nicht vor. Diese $Re_{O_{2p}}$ -Potentiale von CP37 und CP73 werden im Folgenden näherungsweise für die Lage des Sauerstoffbandes in der NCM-Komponente (CP37) und der Li_2MnO_3 -Komponente (CP73) im Komposit angenommen werden. Das bedeutet für die Li_2MnO_3 -Komponente liegt das Sauerstoffband bei einem niedrigeren Potential als für NCM. Daraus wurde nach der von Deng et al. publizierten Darstellung einer Zustandsdichte von mit Titan dotiertem Li-reichem NCM, gezeigt in Abbildung 5.1 a), jeweils eine Zustandsdichte für die NCM-Komponente und die Li_2MnO_3 -Komponente abgeleitet, wie in Abbildung 5.1 b) und c) dargestellt [115]. Dabei führt in reinem NCM die Hybridisierung des Kobalt 3d Orbitals mit dem Sauerstoff 2p Orbital dazu, dass es bei hohen Potentialen zu einer Lochinjektion in das Sauerstoffband kommt und Kobalt nicht höher als $Co^{3,6+}$ oxidiert werden kann [83]. Li_2MnO_3 hingegen ist ein Isolator und es kommt bei hohen Potentialen zur elektrolytischen Sauerstoffabspaltung. Die mögliche elektronische Grenzfläche

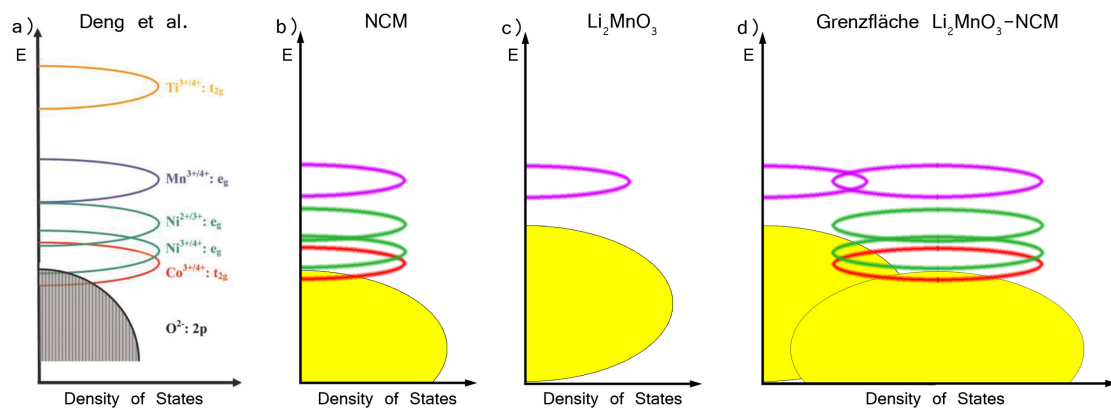


ABBILDUNG 5.1: Modell der Zustandsdichte in a) Titan dotiertem Li-reichem NCM Aktivmaterial [115], b) reinem NCM, c) reinem Li_2MnO_3 und d) der Grenzfläche zwischen der Li_2MnO_3 - und NCM-Domäne.

zwischen den beiden Strukturkomponenten könnte dementsprechend so aussehen, wie in Abbildung 5.1 d) dargestellt. Dabei ist an der Grenzfläche ein Überlapp des Kobalt 3d Orbitals der NCM-Komponente in das Sauerstoff 2p Band der Li_2MnO_3 -Komponente denkbar. Das bedeutet, dass im Ladevorgang aufgrund des Überlapps nicht nur Löcher in das Sauerstoffband der NCM-Komponente injiziert werden können, sondern auch in das

Sauerstoffband der Li_2MnO_3 -Komponente. Dadurch steht ein weitaus größeres Elektronenreservoir durch den Elektronenübertrag vom Sauerstoff zum Kobalt bei einem konstanten Potential (Lage des Kobalt 3d Bandes) im Ladevorgang zur Verfügung, was eine Erklärung für das ausgedehnte Spannungsplateau um 4,5 V bietet. Der Kompositaufbau erzeugt dementsprechend im Partikel verteilte elektronische Grenzflächen und lokale Potentialunterschiede im Sauerstoff 2p Band. Dadurch ist es möglich, dass mit fortgeführter Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band der Grenzwert für dessen Instabilität vorerst nur lokal erreicht wird, über den Partikel verteilt das elektronische Sauerstoffband aufgrund der NCM-Komponente aber noch weitgehend als stabil zu betrachten ist. Diese lokale Instabilität mag dann die Ursache sein, warum es in so einem System energetisch günstiger ist Peroxide zu bilden anstatt neutralen Sauerstoff abzuspalten. Die Peroxide liegen dann lokalisiert im Volumen des Partikels vor, wodurch sie im Entladevorgang am Ladungsausgleich für die Lithiierung teilnehmen können. Das bedeutet, dass eine pristine Nanokompositstruktur mit einer hohen NCM/ Li_2MnO_3 -Grenzflächendichte zu einer hohen anionischen Beteiligung am Redoxprozess führt, wohingegen Komposite mit größeren Li_2MnO_3 -Domänen zu einem höheren Sauerstoffverlust neigen. Diese Annahme wird durch die in dieser Arbeit gezeigten experimentellen Ergebnisse bestätigt.

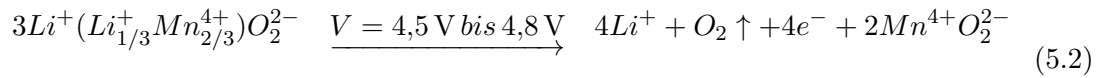
Wie anfangs erwähnt, sind die in dieser Arbeit angewandten Methoden nicht geeignet um die Bandstruktur der Li-reichen Nanokomposite zu rekonstruieren. Aber auch die klassischen Methoden zur Untersuchung der Bandstruktur wie XPS und XAS erscheinen ungeeignet, da sie Signale erzeugen, die einem großen Probenbereich entstammen. Um die These über mögliche lokale Unterschiede in der Bandstruktur in den jeweiligen Nanodomänen des Komposits zu beweisen ist eine Methode mit hoher lateraler Auflösung notwendig. Lässt man die mit der Probenpräparation verbundenen Komplikationen außer Acht, so besteht über Raster-TEM Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM-EELS) oder energiegefiltertes TEM (EFTEM) zumindest die theoretische Möglichkeit, die Information über die elektronische Struktur mit der notwendigen Ortsauflösung zu verbinden.

5.1.2 LiMnO_2 -Formierung

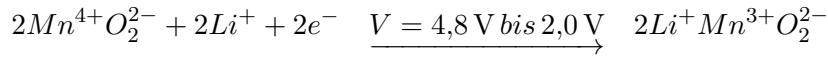
Wie im vorangegangenen Abschnitt 5.1.1 beschrieben, entscheidet der Nanokompositaufbau darüber, ob im Formierzyklus die Peroxidbildung oder die elektrolytische Sauerstoffabspaltung der dominierende Prozess ist. Für die Sauerstoffabspaltung muss einem O^{2-} -Ion an der Oberfläche zwei Elektronen entnommen werden, um neutralen Sauerstoff zu bekommen. Alternativ wäre die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen denkbar, was aber als unwahrscheinlich anzusehen ist und deshalb ausgeschlossen wird [58, 80, 107]. Der molekulare Sauerstoff entsteht dabei hauptsächlich im Formierzyklus,

was durch die von Hong et al. publizierten Daten bestätigt wird [93]. Der irreversible Sauerstoffverlust ist nach dem in Abbildung 2.8 gezeigten Modell von Tran et al. die Grundvoraussetzung für die Formierung von elektrochemisch aktivem LiMnO_2 [58]. Für die Verdichtung und Formierung von elektrochemisch aktivem LiMnO_2 müssen aber noch zwei weitere Voraussetzungen erfüllt werden. Es muss zum einen ein effektiver Migrationspfad für die Besetzung der delithiierten Lithiumplätze auf der Übergangsmetalllage mit Übergangsmetallkationen vorhanden sein. Zum anderen muss es noch eine Triebkraft geben, um die Leerstellen auch mit Übergangsmetallen zu besetzen. Diese Triebkraft resultiert vermutlich daraus, dass die entstandenen Leerstellen auf der Übergangsmetalllage Kristalldefekte darstellen und somit eine energetisch ungünstige Konfiguration der Struktur vorliegt. Das System ist demnach bestrebt, die entsprechenden Leerstellen zu besetzen. Szenario 1 in Abbildung 5.2 soll den Prozess der Verdichtung schematisch darstellen. Dabei ist es wichtig zwischen der Partikeloberfläche und dem Partikelvolumen zu unterscheiden. Der Sauerstoffverlust findet ausschließlich an der Partikeloberfläche statt, die LiMnO_2 -Formierung allerdings im Partikelvolumen. Die Gleichung 5.2 beschreibt diesen Prozess (unter Vernachlässigung der NCM-Komponente).

Sauerstoffverlust:



LiMnO_2 Formierung:



Die Auswertung der dQ/dV -Kurven in Abschnitt 4.1.4 hat allerdings gezeigt, dass kaum elektrochemisch aktives LiMnO_2 im Formierzyklus entsteht. Dieses Ergebnis deckt sich mit den XANES-Ergebnissen von Jiang et al., die keine signifikanten Mengen Mn^{3+} in Li-reichen Schichtoxiden nach dem Formierzyklus feststellen konnten [69, 81]. Erst mit fortschreitender Zyklenzahl entsteht den in dieser Arbeit gezeigten Daten nach sukzessive eine Intensität, die dem $\text{Ox}_{\text{Mn}}\text{-Re}_{\text{Mn}}$ -Redoxpaar und somit einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente zugeordnet werden kann. Das bedeutet, der Sauerstoffverlust im ersten Zyklus führt nicht direkt zur Formierung von elektrochemisch aktivem LiMnO_2 , wie es das von Tran et al. entwickelte Modell der Verdichtung suggeriert [58]. Da die grundlegende Voraussetzung für die LiMnO_2 -Formierung, der Sauerstoffverlust, nach dem ersten Zyklus jedoch erfüllt ist, scheint die ausbleibende Verdichtung an einer ineffizienten Übergangsmetallkationenmigration auf die delithiierten Li_{UM} -Plätze zu liegen. Dieses Szenario 2 ist in Abbildung 5.2 mit aufgeführt und zeigt, wie die Übergangsmetallkationenmigration auf der Übergangsmetalllage aufgrund von fehlenden Li_{UM} -Leerstellen gehemmt ist. Szenario 2 hat aber noch weiterreichende Folgen als lediglich eine unterdrückte LiMnO_2 -Formierung. Da die Übergangsmetallkationen nicht

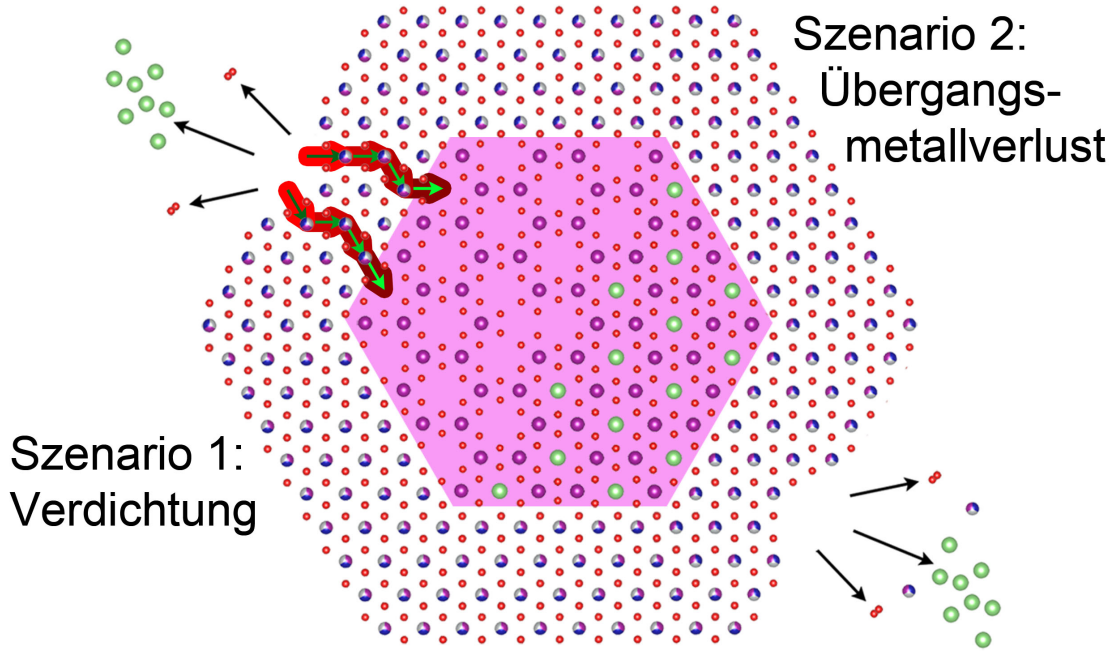
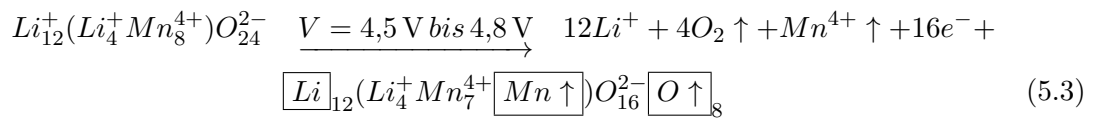


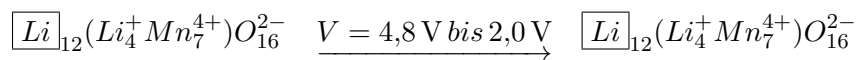
ABBILDUNG 5.2: Modell für die LiMnO₂-Formierung: a) klassische Verdichtung nach Tran et al. [58] und b) verhinderte LiMnO₂-Formierung durch nicht vorhandene Übergangsmetallmigrationspfade auf der Übergangsmetalllage.

in das Partikelvolumen migrieren können, hat die Auflösung des stabilisierenden Sauerstoffgitters an der Partikeloberfläche zur Folge, dass nicht nur Sauerstoff sondern auch Übergangsmetall irreversibel verloren geht. Ein Übergangsmetallverlust ist für Szenario 2 somit unvermeidlich. In der Tat konnten Hong et al. Mangan und Nickel nach der Zyklierung einer Li-reichen Kathodenkeramik am Separator und an der Anode nachweisen [93]. Durch den Übergangsmetallverlust entsteht dann die in Abschnitt 4.3.4 beschriebene elektrochemisch inaktive LiMnO₂-artige Komponente, weil das Ladungsgleichgewicht nach der Lithiierung gewahrt bleiben muss. Gleichung 5.3 beschreibt Szenario 2, wobei die eingerahmten Elemente entsprechende Leerstellen darstellen sollen. Da die Sauerstoff- und Übergangsmetallkationenabsplattung an der Partikeloberfläche geschieht, können sie aus der Formel entfernt werden. Die nach der Entladung vorhandenen Lithiumleerstellen sollen diesem Modell nach im Partikelvolumen vorliegen und entsprechen der elektrochemisch inaktiven LiMnO₂-artigen Komponente.

Sauerstoff- und Manganverlust:



Bildung der EC-inaktiven Komponente:



Die Analyse der dQ/dV -Kurven in Abschnitt 4.1.4 hat gezeigt, dass auch die Formierung einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente stark von dem Nanokompositaufbau des jeweiligen Aktivmaterials abhängt. So bildet sich in MS55 mit der feinen und gleichmäßigen Verteilung der Li_2MnO_3 - und NCM-Nanodomänen wesentlich schneller elektrochemisch aktives LiMnO_2 als in CP55-2 mit der etwas größeren Nanodomänenstruktur. Das ist zunächst widersprüchlich, schließlich konnte für MS55 ein deutlich geringerer irreversibler Kapazitätsverlust und somit Sauerstoffausbau festgestellt werden. Es könnte demnach davon ausgegangen werden, dass in MS55 die LiMnO_2 -Formierung aufgrund des geringeren Sauerstoffverlusts weniger dominant ist. Es gibt allerdings zwei Ursachen, warum die LiMnO_2 -Formierung in MS55 schneller stattfinden kann als in CP55-2. Die erste ist: zur Delithiierung der $\text{Li}_{\bar{U}M}$ -Plätze ist eine angrenzende Trivakanz auf der Lithiumlage notwendig, wie die in Abbildung 4.85 gezeigte Grafik von Grey et al. veranschaulicht [110]. Eine sehr feine Nanokompositstruktur führt dazu, dass aufgrund der Delithiierung der NCM-Komponente eine hohe Anzahl an Trivakanzen in unmittelbarer Umgebung zum Lithium auf der Übergangsmetalllage der Li_2MnO_3 -Komponente geschaffen wird. Dadurch wird eine mit geringem Energieaufwand verbundene Delithiierung von $\text{Li}_{\bar{U}M}$ ermöglicht. Die zweite Ursache ist: In MS55 nimmt der Sauerstoff wesentlich stärker an der Ladungskompensation zur Lithiumauslagerung teil. Das bedeutet, die $\text{Li}_{\bar{U}M}$ -Plätze können auch tatsächlich durch Peroxidbildung delithiiert werden. Dementsprechend ist Szenario 1 in einem feinen Nanokompositaufbau, vergleichbar zu MS55, zu erwarten.

Während es für die Nanokompositstruktur im Wesentlichen zur Ausscheidung einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente aus der $R\bar{3}m$ -Matrixstruktur kommt, konnte für CP55-1 mit den monoklinen Blöcken nach dem ersten Zyklus im SRD vorerst eine elektrochemisch inaktive LiMnO_2 -artige Komponente nachgewiesen werden. Im vorangegangenen Abschnitt 5.1.1 wurde ein Modell entwickelt, das erklärt, warum es gerade für einen defektfreien Li_2MnO_3 -artigen Kristall zu einem Sauerstoffausbau und nicht zu einer Peroxidformierung kommt. Dabei muss nach Grey et al. zuerst die Lithiumlage von Li_2MnO_3 unter Sauerstoffverlust delithiiert werden, bevor $\text{Li}_{\bar{U}M}$ (unter weiterem Sauerstoffverlust) delithiiert werden kann [110]. Das bedeutet für große Li_2MnO_3 -Domänen kommt es zu dem in Abbildung 5.2 dargestellten Szenario 2 und die Formierung einer elektrochemisch aktiven LiMnO_2 -Komponente ist trotz des hohen Sauerstoffverlusts unterdrückt. Erst eine fortgeführte Zyklierung führt zur sukzessiven Nachverdichtung und der damit verbundenen elektrochemischen Aktivierung des vorerst elektrochemisch inaktiven LiMnO_2 .

Das in diesem Abschnitt entwickelte Modell zeigt den Einfluss der Nanokompositstruktur auf die Formierung einer elektrochemisch inaktiven beziehungsweise aktiven LiMnO_2 -Komponente. Die in Abbildung 5.2 dargestellten Szenarien 1 und 2 können jedoch nicht

so strikt getrennt werden, wie sie in diesem Abschnitt besprochen wurden. Jeweils abhängig von der pristinen Nanostruktur des untersuchten Li-reichen NCM-Aktivmaterials kann jedoch abgeschätzt werden, ob Szenario 1 oder Szenario 2 überwiegt.

5.1.3 Entstehung von Nanozwillingen und der spinellartigen Komponente

Bei Peroxiden handelt es sich um diskrete, lokal vorliegende O_2^{2-} -Anionen. Durch die Entstehung von O_2^{2-} -Anionen wird demnach das ccp-O-Gitter lokal gestört, weshalb zu erwarten ist, dass starke Verspannungen im Kristallgitter entstehen. Es ist davon auszugehen, dass diese Verspannungen ausreichend Energie besitzen, um die mit dem TEM nachgewiesenen Nanozwillinge in der Schichtstruktur entstehen zu lassen. Dabei scheint die Energie, welche durch die Peroxidformierung freigesetzt wird immer ähnlich zu sein, was erklären würde, weshalb die Domänengröße der Nanozwillinge probenunabhängig im einstelligen Nanometerbereich liegt.

Durch diese irreversible strukturelle Veränderung wird die Situation erreicht, dass Ausgangszustand nicht gleich Endzustand ist. Deshalb werden die Peroxide zwar im Potentialfenster 4,5 V bis 4,8 V gebildet, aber erst bei circa $\text{Re}_{\text{Perox}} \approx 3,4 \text{ V}$ in einer neu geschaffenen Zwillingsumgebung wieder reduziert. Im zweiten Zyklus liegt dann die Zwillingsumgebung schon vor, also Ausgangszustand ist gleich Endzustand, weshalb die Peroxidformierung nun schon bei $\text{Ox}_{\text{Perox}} \approx 3,6 \text{ V}$ stattfinden kann. Das entspricht dem symmetrischen Redoxpaar $\text{Ox}_{\text{Perox}}\text{-Re}_{\text{Perox}}$. Das asymmetrische $\text{Ox}_{\text{O}_{2p}}\text{-Re}_{\text{Perox}}$ -Redoxpaar im ersten Zyklus würde auch die materialtypische Hysterese von circa $\text{Ox}_{\text{O}_{2p}} - \text{Re}_{\text{Perox}} \approx 1,1 \text{ V}$ erklären (siehe Abbildung 2.7 c-d) [57, 70]. Ein weiterer Nachweis für die Hysterese aufgrund der Peroxidformierung ist in den O-K Soft-XAS Spektren von Hy et al. in Abbildung 4.4 e) enthalten. Die Intensität zwischen den beiden Peaks bei 528,7 eV und 531,2 eV, welche aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse in dieser Arbeit dem peroxidartigen Anion zugewiesen wurde, bleibt während der Entladung auf 3,5 V weiterhin bestehen und das Spektrum ähnelt erst bei 2,5 V wieder dem Ausgangszustand. Würde keine solche Hysterese vorliegen, so müsste diese Intensität schon, wie im Ladezustand, bei 4,55 V wieder verschwunden sein.

In Abschnitt 4.3.4 wurde abgeleitet, dass sich die Zwillingsnanodomänen mit zunehmender Zyklenzahl in Spinellnanodomänen umwandeln. Die Strukturanalyse hat gezeigt, wie eng die spinellartige Kationenkonfiguration mit der zwillingsartigen verwandt ist. Insbesondere an den Zwillingsgrenzen zur $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Matrixstruktur besteht schon das Grundgerüst für die Spinellstruktur. Da anscheinend die Zwillingsumgebung die lokale strukturelle Voraussetzung für eine reversible Peroxidformierung mit dem Redoxpaar $\text{Ox}_{\text{Perox}}\text{-Re}_{\text{Perox}}$ ist, ist davon auszugehen dass dort lokal während der Zyklierung das

Kristallgitter starken Verspannungen unterliegt. Zusätzlich ändert die zweidimensionale Schichtstruktur an der Zwillingsgrenze die Orientierung, was für die Lithiumdiffusion energetisch ungünstig ist und zu „Reibung“ führen könnte. Diese beiden Faktoren führen dazu, dass sich letzten Endes die thermodynamisch stabilere spinellartige Kationenanordnung in der Nanozwillingsdomäne ausbildet, wie in Abbildung 4.86 d) dargestellt. Das erklärt die Tatsache, dass MS55, dem eine hohe Beteiligung an redoxaktivem Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, besonders schnell eine Spinellsignatur in den dQ/dV -Kurven ausbildet.

5.2 Fazit

Die vorgestellte Auswertung der mit den unterschiedlichen Li-reichen NCM Aktivmaterialien erzeugten Daten zeigt, dass keine der verwendeten Methoden für sich alleine ausreichend Information liefert, um die mit der Zyklierung verbundenen Veränderungen der Struktur und der elektrochemischen Eigenschaften aufzuklären. Mit TEM ist es möglich, die Nanostruktur des pristinen Nanokomposits zu charakterisieren, aber nur die Konsistenz mit den SRD-Daten führt zu einer statistisch belastbaren Aussage. Für die zyklisierten Zustände sind im SRD die Nanozwillings- beziehungsweise Nanospinell-domänen vollkommen unsichtbar, weshalb deren Nachweis nur über TEM möglich ist. Allerdings ist auch mit TEM eine Unterscheidung zwischen der zwillingsartigen und der spinellartigen Kationenanordnung innerhalb einer $R\bar{3}m$ -Matrix kompliziert und erst durch den Abgleich mit dQ/dV -Kurven ist es möglich, eine glaubhafte Unterscheidung vorzunehmen. Umgekehrt ist es mit TEM nicht möglich die zwei Phasen $R\bar{3}m-1$ und $R\bar{3}m-2$ mit leicht unterschiedlicher Metrik nachzuweisen, wie sie im SRD detektiert wurden. Und auch hier ist es nur über den Abgleich mit den dQ/dV -Kurven möglich, die entsprechende Zuweisung von $R\bar{3}m-2$ zu der LiMnO_2 -artigen Struktur vorzunehmen. Aber auch mit der Kombination von TEM, SRD und der elektrochemischen Charakterisierung zu einem einzigen Li-reichen Aktivmaterial wird es nicht möglich sein, die hier gemachten Schlussfolgerungen zu verteidigen. Erst durch den großen Datensatz, welcher Information von verschiedenen Li-reichen NCM Aktivmaterialien beinhaltet, ist es möglich Trends abzulesen und Schlussfolgerungen zu ziehen. Dabei ist insbesondere der Vergleich der Datensätze, die mit den Proben identischer $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3:0,5\text{NCM}$ Zusammensetzung generiert wurden, hilfreich.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse können die in der Einleitung der Arbeit gestellten Fragen nach der Abhängigkeit der reversiblen anionischen Redoxaktivität von der pristinen Nanokompositstruktur in Li-reichen NCM Kathodenaktivmaterialien und die

durch die Zyklisierung hervorgerufene Veränderung der Struktur und der elektrochemischen Charakteristik weitestgehend beantworten. In der Diskussion wurden Überlegungen angestellt, die den Sauerstoffverlust, die Entstehung von Peroxiden, die LiMnO_2 -Formierung und die Zwillings- sowie die daraus resultierende Spinellbildung plausibel erklären sollen. Dabei wurde jeder Effekt einzeln betrachtet, woraus jedoch nicht geschlossen werden darf, dass es sich um unabhängige Prozesse handelt. So kommt es während der Formierung zu einer höchst dynamischen Reaktionen bei der alles gleichzeitig oder zumindest stark überlappend in Abhängigkeit voneinander geschieht, weshalb es auch nicht möglich ist den Prozess in einer einfachen Reaktionsgleichung auszudrücken¹. Allerdings ist alles miteinander über den pristinen Kompositaufbau, welcher für identische Zusammensetzungen sehr unterschiedlich ausfallen kann, verknüpft. Auch wenn keine Reaktionsgleichung gegeben werden kann, so ist es dennoch möglich aufgrund der hier gegebenen Modelle Voraussagen zu machen, wie sich ein jeweiliger Li-reicher NCM-Kathodenkomposit während des ersten Zyklus und bei fortgeschrittener Zyklisierung verhalten wird, sofern der pristine Nanokompositaufbau bekannt ist. Dazu ist es nicht nötig die Nanostruktur mit solch aufwändigen Methoden, wie der in dieser Arbeit verwendeten Transmissionselektronenmikroskopie, möglichst genau zu analysieren, denn die benötigte Information über die Li_2MnO_3 -Domänenendicke und Breite ist weitestgehend in den C2/m-Überstrukturreflexen der Synchrotron-Pulverbeugung enthalten. Das konnte mit den DIFFaX-Simulationen in Abschnitt 4.2.4 gezeigt werden. Durch die hier vorgestellten Ergebnisse ist es also möglich, über ein mit wenig Aufwand verbundenes XRD-Experiment ausreichend Information über den Kompositaufbau abzuleiten. Die extreme Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften von dem pristinen Nanokompositaufbau macht verständlich, warum oft sehr unterschiedliche und teilweise auch widersprüchliche Ergebnisse auf dem Gebiet der Li-reichen Nanokomposite publiziert wurden. Zwar gibt es zahlreiche Publikationen, die sich mit der Analyse der pristinen Kompositstruktur befassen und das gleiche gilt für deren elektrochemische Charakterisierung. Eine Verknüpfung der pristinen Nanokompositstruktur mit den elektrochemischen Eigenschaften, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist dem Autor jedoch nicht bekannt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Sauerstoff tatsächlich am Ladungsausgleich während der Delithiierung beziehungsweise Lithiierung von Li-reichen NCM Kathodenaktivmaterialien teilnimmt. Allerdings findet aufgrund der Peroxidentwicklung eine irreversible strukturelle Umwandlung statt, die schon den Grundstein für die folgende Bildung einer spinellartigen Komponente legt. In dieser Arbeit wurden Li-reiche NCM Nanokomposite mit unterschiedlicher Nanokompositstruktur und Zusammensetzung untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine reversibel redoxaktive Sauerstoffkomponente immer

¹Aber wie ein weiser Mensch zuvor schon sagte: „Jedes komplizierte Problem hat eine einfache Lösung - und die ist falsch.“ (Autor unbekannt)

zu einer spinellartigen Komponente führt. Dementsprechend fraglich ist es, ob in diesem System die reversible Sauerstoff-Redoxaktivität überhaupt stabilisiert werden kann. Anhand der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sind zwei prinzipielle Modifikationen notwendig, um die Li-reichen Nanokomposite als Kathodenaktivmaterial mit einer reversiblen Sauerstoff-Redoxaktivität in Lithiumionenbatterien zu nutzen. Einerseits muss der irreversible Sauerstoffabbau unterdrückt werden und die ablaufenden Prozesse während der Lochinjektion in das Sauerstoff 2p Band in Richtung Peroxidformierung verschoben werden. Der Weg, das über diverse Partikelbeschichtungen (Coatings) zu erreichen, scheint da am vielversprechendsten [104]. Andererseits, und das ist noch viel wichtiger, muss die reversible Peroxidbildung stabilisiert werden. Es ist unwahrscheinlich, dass es aufgrund der Peroxidbildung im Formierzyklus nicht zu einer irreversiblen Veränderung der Struktur kommt. Den hier vorgestellten Ergebnissen nach ist das auch nicht notwendig, denn die so gebildeten Nanozwillingsdomänen fungieren als Zentren, in denen Peroxide reversibel gebildet werden können und sind somit wünschenswert. Unerwünscht ist deren Umwandlung in eine spinellartige Kationenkonfiguration bei fortlaufender Zyklisierung, was den Voltage-Fade zur Folge hat. Das bedeutet, für eine dauerhafte reversible Beteiligung des Sauerstoffs am Ladungsausgleich ist es notwendig die Nanozwillingsumgebung in der Matrixstruktur zu stabilisieren. Die Spinellbildung eröffnet allerdings noch eine ganz andere Möglichkeit. So wird durch die Formierung von Spinellnanodomänen eine dreidimensionale Vernetzung in einer weitgehend zweidimensionalen Schichtstruktur erzeugt. Dadurch ist es theoretisch möglich die strukturelle Instabilität von reinen Schichtstrukturen bei starker Delithiierung zu umgehen. So konnten über viele Zyklen stabile reversible Kapazitäten $> 200 \text{ mAhg}^{-1}$ erreicht werden, was einer stärkeren Delithiierung (und Lithiierung) einer reinen Schichtstruktur entspricht [104]. Das bedeutet, selbst wenn die Sauerstoffkapazität nicht genutzt werden kann, so scheint es möglich, das Material im Formierzyklus durch Nanozwillings-/Spinellbildung strukturell dreidimensional zu vernetzen und soweit zu stabilisieren, dass es einer höheren Delithiierung standhält.

Anhang A

Zwillingsbeziehungen

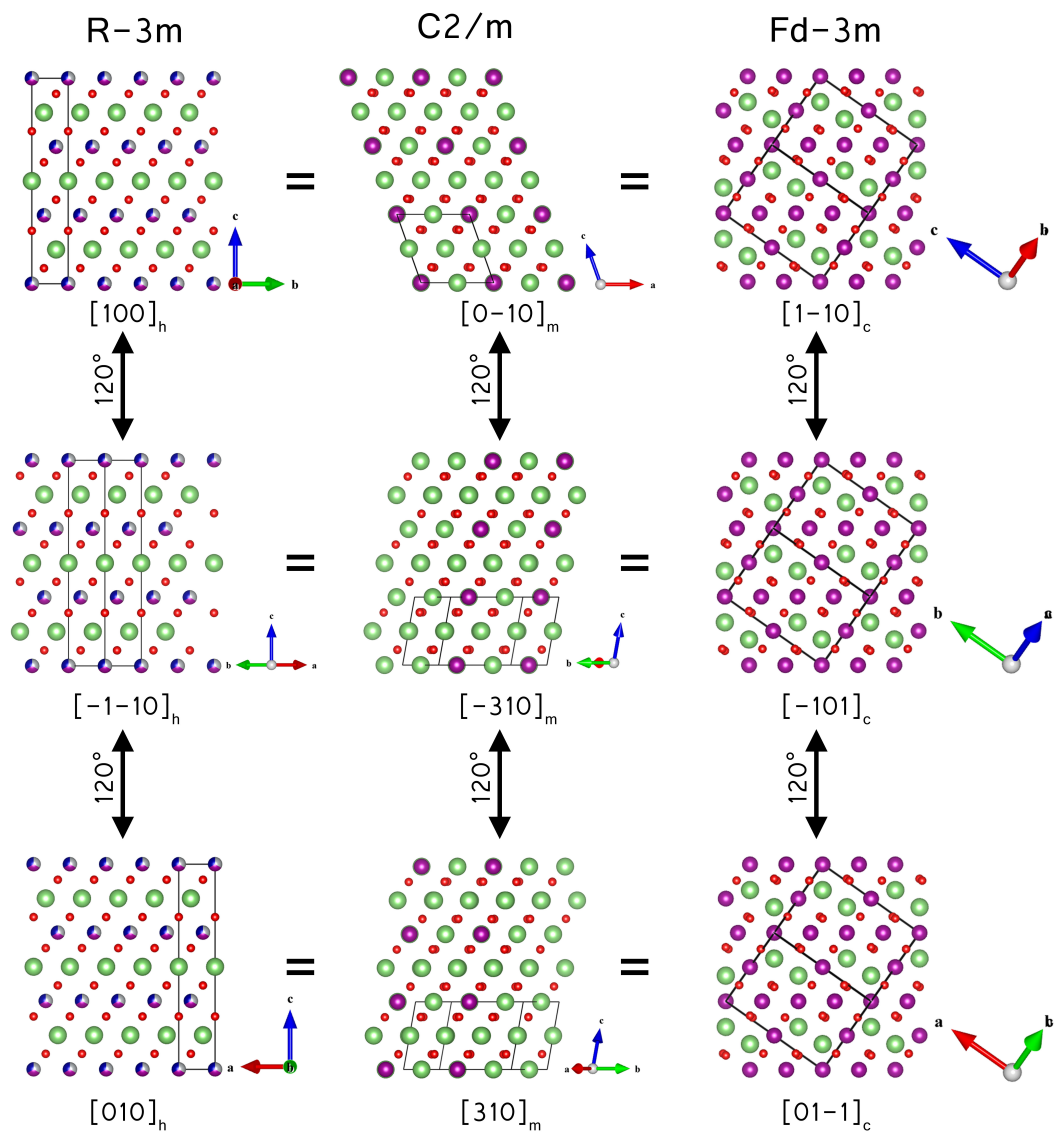
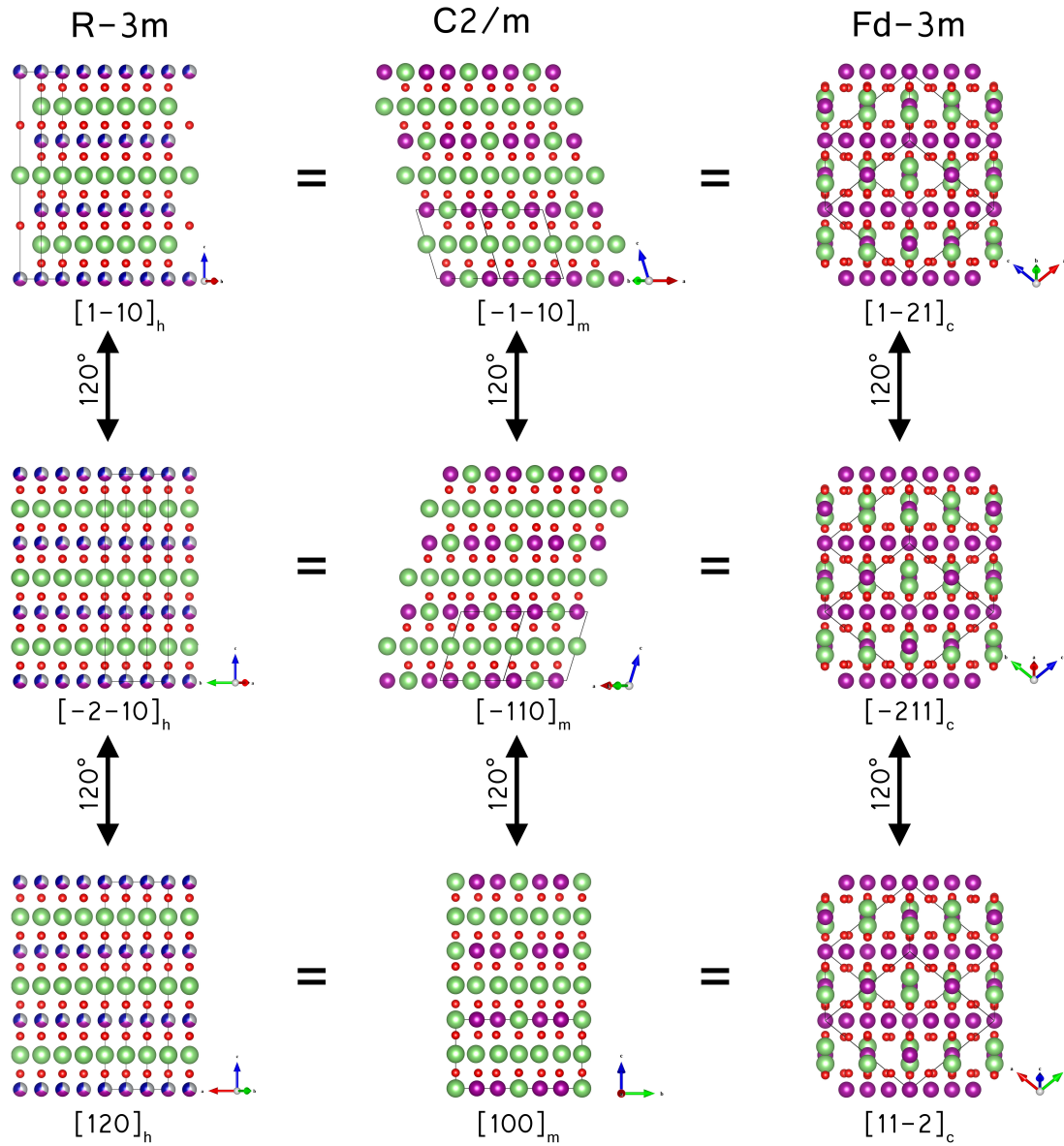


ABBILDUNG A.1: Haupttrichtungen der Kristallstrukturen in $[100]_h$ -Matrixorientierung.

ABBILDUNG A.2: Hauptrichtungen der Kristallstrukturen in $[1\bar{1}0]_h$ -Matrixorientierung.

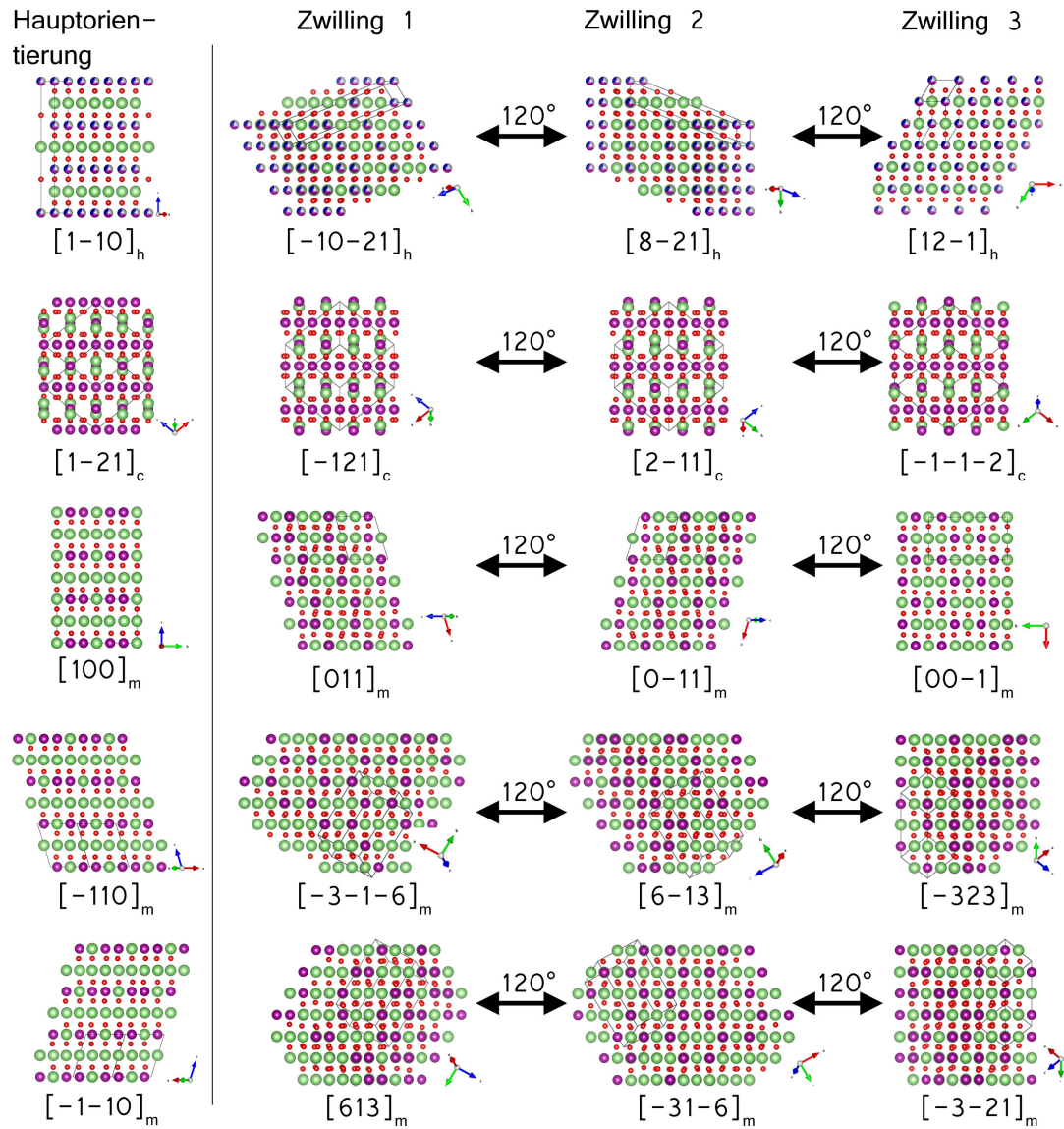


ABBILDUNG A.4: Zwillingsorientierungen der Kristallstrukturen in $[1\bar{1}0]_h$ -Matrixorientierung.

Hauptorien-
tierung

Zwilling 1

Zwilling 2

Zwilling 3

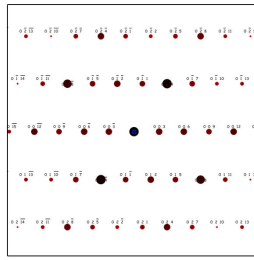
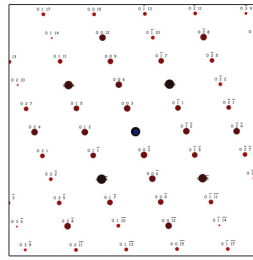
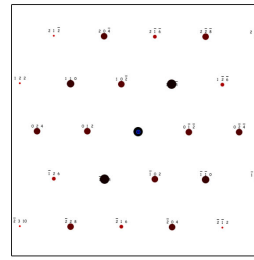
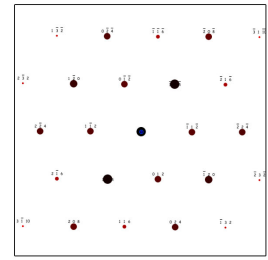
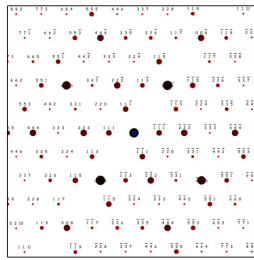
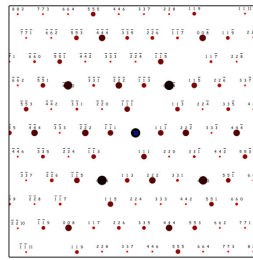
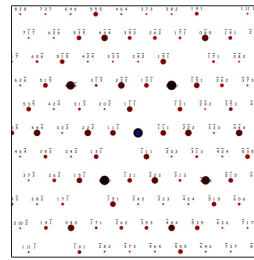
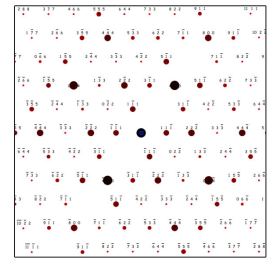
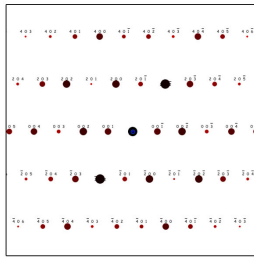
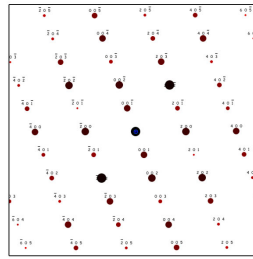
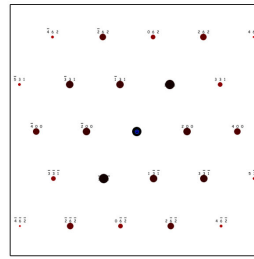
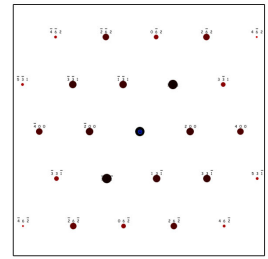
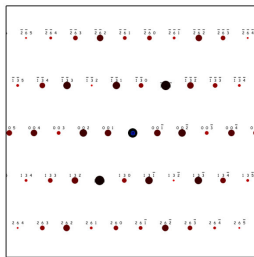
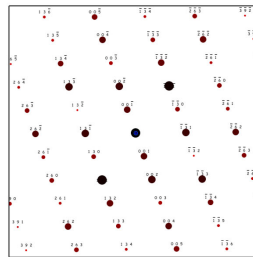
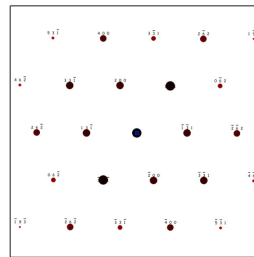
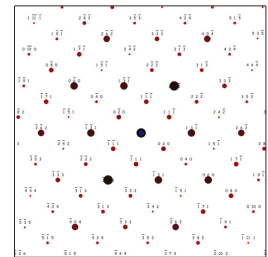
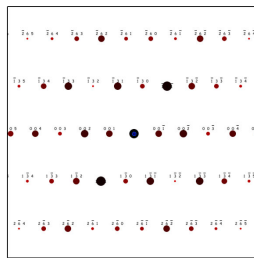
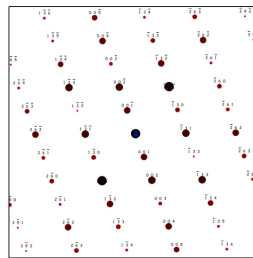
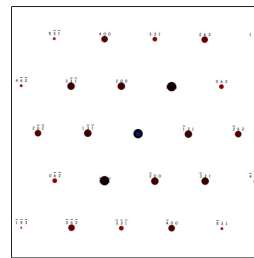
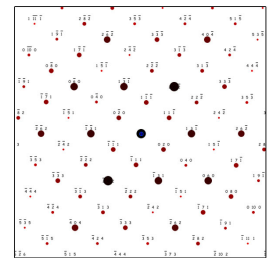
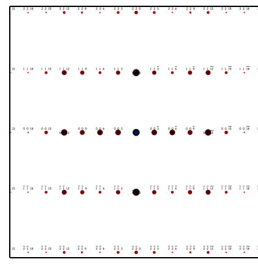
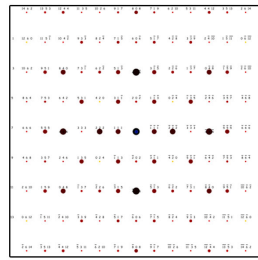
 $[100]_h$  $[-100]_h$  $[-2-21]_h$  $[-4-21]_h$  $[1-10]_c$  $[-110]_c$  $[101]_c$  $[0-1-1]_c$  $[0-10]_m$  $[010]_m$  $[0-13]_m$  $[0-1-3]_m$  $[-310]_m$  $[3-10]_m$  $[013]_m$  $[-10-1]_m$  $[310]_m$  $[-3-10]_m$  $[01-3]_m$  $[101]_m$

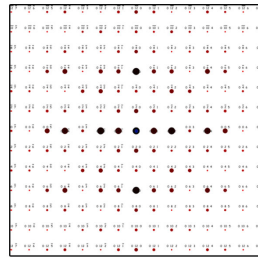
ABBILDUNG A.5: SAED-Diffraktogramme der Kristallstrukturen in $[100]_h$ -Matrixorientierung.

Hauptorien-
tierung

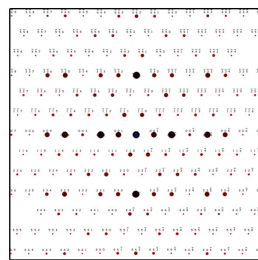
$$[1-10]_h$$



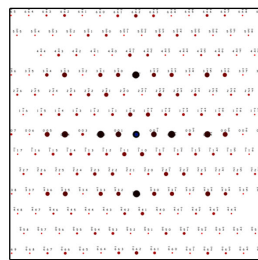
$$[1-21]_c$$



$$[100]_m$$

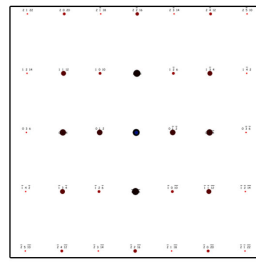


$$[-110]_m$$

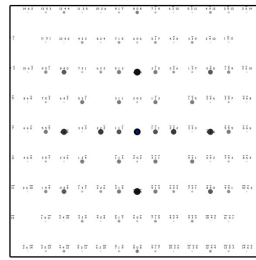


$$[-1-10]_m$$

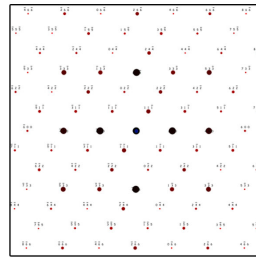
Zwilling 1



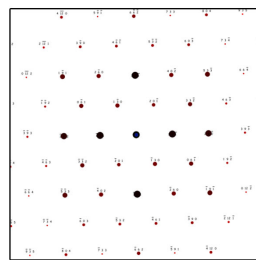
$$[-10-21]_h$$



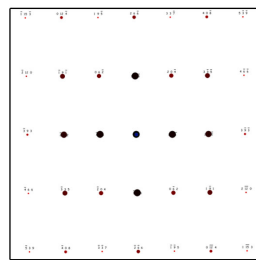
$$[-121]_c$$



$$[011]_m$$

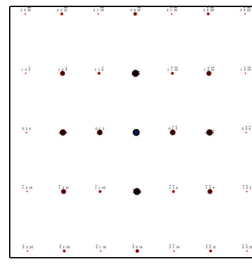


$$[-3-1-6]_m$$

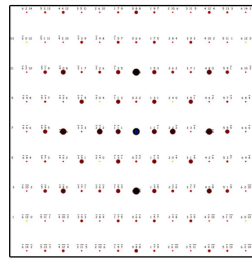


$$[613]_m$$

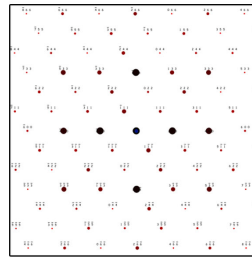
Zwilling 2



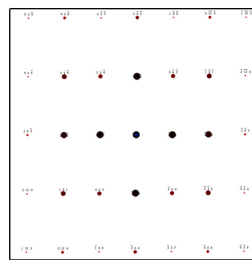
$$[8-21]_h$$



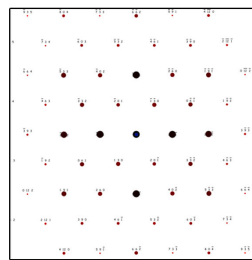
$$[2-11]_c$$



$$[0-11]_m$$

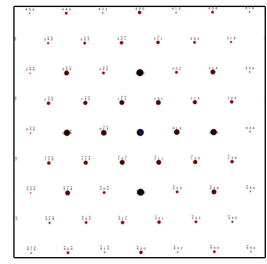


$$[6-13]_m$$

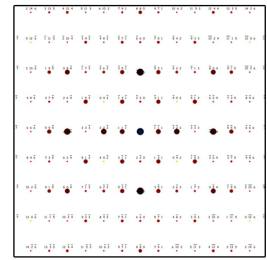


$$[-31-6]_m$$

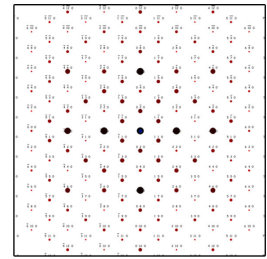
Zwilling 3



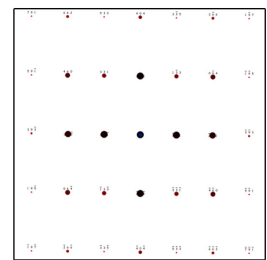
$$[12-1]_h$$



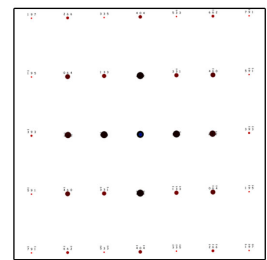
$$[-1-1-2]_c$$



$$[00-1]_m$$



$$[-323]_m$$



$$[-3-21]_m$$

ABBILDUNG A.6: SAED-Diffraktogramme der Kristallstrukturen in $[1\bar{1}0]_h$ -Matrixorientierung.

Literaturverzeichnis

- [1] Tsutomu Ohzuku and Atsushi Ueda. Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries. *Solid State Ionics*, 69(3):201–211, 1994.
- [2] Brian L Ellis, Kyu Tae Lee, and Linda F Nazar. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3):691–714, 2010.
- [3] Tsutomu Ohzuku and Atsushi Ueda. Solid-state redox reactions of LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt secondary lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(11):2972–2977, 1994.
- [4] Jan N Reimers and JR Dahn. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 139(8):2091–2097, 1992.
- [5] Sonja Laubach, Stefan Laubach, Peter C Schmidt, David Ensling, Stefan Schmid, Wolfram Jaegermann, Andreas Thißen, Kristian Nikolowski, and Helmut Ehrenberg. Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO_2 and LiNiO_2 upon Li intercalation and de-intercalation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(17):3278–3289, 2009.
- [6] Haifeng Wang, Young-Il Jang, Biying Huang, Donald R Sadoway, and Yet-Ming Chiang. Electron microscopic characterization of electrochemically cycled LiCoO_2 and Li(Al,Co)O_2 battery cathodes. *Journal of power sources*, 81:594–598, 1999.
- [7] Sun Hee Choi, Joosun Kim, and Young Soo Yoon. A TEM study of cycled nanocrystalline ht- LiCoO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of power sources*, 135(1):286–290, 2004.
- [8] Heike Gabrisch, Rachid Yazami, and Brent Fultz. A transmission electron microscopy study of cycled LiCoO_2 . *Journal of power sources*, 119:674–679, 2003.
- [9] Heike Gabrisch, Rachid Yazami, and Brent Fultz. Hexagonal to cubic spinel transformation in lithiated cobalt oxide TEM investigation. *Journal of The electrochemical society*, 151(6):A891–A897, 2004.

- [10] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, and Masatoshi Nagayama. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt secondary lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(7):1862–1870, 1993.
- [11] DP Abraham, RD Twisten, M Balasubramanian, I Petrov, J McBreen, and K Amine. Surface changes on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ particles during testing of high-power lithium-ion cells. *Electrochemistry communications*, 4(8):620–625, 2002.
- [12] Tsuyoshi Sasaki, Takamasa Nonaka, Hideaki Oka, Chikaaki Okuda, Yuichi Itou, Yasuhito Kondo, Yoji Takeuchi, Yoshio Ukyo, Kazuyoshi Tatsumi, and Shunsuke Muto. Capacity-fading mechanisms of LiNiO_2 -based lithium-ion batteries I. analysis by electrochemical and spectroscopic examination. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(4):A289–A293, 2009.
- [13] Shunsuke Muto, Yusuke Sasano, Kazuyoshi Tatsumi, Tsuyoshi Sasaki, Kayo Horiuchi, Yoji Takeuchi, and Yoshio Ukyo. Capacity-fading mechanisms of LiNiO_2 -based lithium-ion batteries II. diagnostic analysis by electron microscopy and spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(5):A371–A377, 2009.
- [14] G Ceder and SK Mishra. The stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO_2 . *Electrochemical and solid-state letters*, 2(11):550–552, 1999.
- [15] F Capitaine, P Gravereau, and C Delmas. A new variety of LiMnO_2 with a layered structure. *Solid State Ionics*, 89(3):197–202, 1996.
- [16] Young-Il Jang, Biying Huang, Haifeng Wang, Donald R Sadoway, and Yet-Ming Chiang. Electrochemical cycling-induced spinel formation in high-charge-capacity orthorhombic LiMnO_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 146(9):3217–3223, 1999.
- [17] Michael M Thackeray. Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1):1–71, 1997.
- [18] Y Shao-Horn, SA Hackney, AR Armstrong, PG Bruce, R Gitzendanner, CS Johnson, and MM Thackeray. Structural characterization of layered LiMnO_2 electrodes by electron diffraction and lattice imaging. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(7):2404–2412, 1999.
- [19] Yukinori Koyama, Yoshinari Makimura, Isao Tanaka, Hirohiko Adachi, and Tsutomu Ohzuku. Systematic research on insertion materials based on superlattice models in a phase triangle of LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 : I. first-principles calculation on electronic and crystal structures, phase stability and new $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ material. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9):A1499–A1506, 2004.

- [20] YS Meng, G Ceder, CP Grey, W-S Yoon, and Y Shao-Horn. Understanding the crystal structure of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ by electron diffraction and powder diffraction simulation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(6):A155–A158, 2004.
- [21] A Robert Armstrong, Alastair D Robertson, Robert Gitzendanner, and Peter G Bruce. The layered intercalation compounds $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$: positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 145(2):549–556, 1999.
- [22] Yoshinari Makimura and Tsutomu Ohzuku. Lithium insertion material of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 119:156–160, 2003.
- [23] A Van der Ven and G Ceder. Ordering in $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ and its relation to charge capacity and electrochemical behavior in rechargeable lithium batteries. *Electrochemistry communications*, 6(10):1045–1050, 2004.
- [24] Yukinori Koyama, Naoaki Yabuuchi, Isao Tanaka, Hirohiko Adachi, and Tsutomu Ohzuku. Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries I. first-principles calculation on the crystal and electronic structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10):A1545–A1551, 2004.
- [25] Naoaki Yabuuchi, Yukinori Koyama, Noriaki Nakayama, and Tsutomu Ohzuku. Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries II. preparation and characterization. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(7):A1434–A1440, 2005.
- [26] Naoaki Yabuuchi, Yoshinari Makimura, and Tsutomu Ohzuku. Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries III. rechargeable capacity and cycleability. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4):A314–A321, 2007.
- [27] I Belharouak, Y-K Sun, J Liu, and K Amine. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications. *Journal of Power Sources*, 123(2):247–252, 2003.
- [28] Ilias Belharouak, LU WENQUAN, Donald Vissers, and Khalil Amine. Safety characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. *Electrochemistry communications*, 8(2):329–335, 2006.

- [29] Jung-Min Kim and Hoon-Taek Chung. The first cycle characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ charged up to 4.7 V. *Electrochimica Acta*, 49(6):937–944, 2004.
- [30] YW Tsai, BJ Hwang, G Ceder, HS Sheu, DG Liu, and JF Lee. In-situ X-ray absorption spectroscopic study on variation of electronic transitions and local structure of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material during electrochemical cycling. *Chemistry of materials*, 17(12):3191–3199, 2005.
- [31] Pierre Strobel and Bernadette Lambert-Andron. Crystallographic and magnetic structure of Li_2MnO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 75(1):90–98, 1988.
- [32] CH Lei, JG Wen, M Sardela, J Bareno, I Petrov, S-H Kang, and DP Abraham. Structural study of Li_2MnO_3 by electron microscopy. *Journal of materials science*, 44(20):5579–5587, 2009.
- [33] Karalee A Jarvis, Zengqiang Deng, Lawrence F Allard, Arumugam Manthiram, and Paulo J Ferreira. Understanding structural defects in lithium-rich layered oxide cathodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23):11550–11555, 2012.
- [34] Julien Bréger, Meng Jiang, Nicolas Dupré, Ying S Meng, Yang Shao-Horn, Gerbrand Ceder, and Clare P Grey. High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(9):2575–2585, 2005.
- [35] Adrien Boulineau, Laurence Croguennec, Claude Delmas, and François Weill. Structure of Li_2MnO_3 with different degrees of defects. *Solid State Ionics*, 180(40):1652–1659, 2010.
- [36] YW Denis, Katsunori Yanagida, Yoshio Kato, and Hiroshi Nakamura. Electrochemical activities in Li_2MnO_3 . *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6):A417–A424, 2009.
- [37] Rui Wang, Xiaoqing He, Lunhua He, Fangwei Wang, Ruijuan Xiao, Lin Gu, Hong Li, and Liquan Chen. Atomic structure of Li_2MnO_3 after partial delithiation and re-lithiation. *Advanced Energy Materials*, 3(10):1358–1367, 2013.
- [38] Yukinori Koyama, Isao Tanaka, Miki Nagao, and Ryoji Kanno. First-principles study on lithium removal from Li_2MnO_3 . *Journal of Power Sources*, 189(1):798–801, 2009.
- [39] Adrien Boulineau, Laurence Croguennec, Claude Delmas, and François Weill. Reinvestigation of Li_2MnO_3 structure: electron diffraction and high resolution TEM. *Chemistry of Materials*, 21(18):4216–4222, 2009.

- [40] S Francis Amalraj, Boris Markovsky, Daniel Sharon, Michael Talianker, Ella Zinigrad, Rachel Persky, Ortal Haik, Judith Grinblat, Jordan Lampert, Martin Schulz-Dobrick, et al. Study of the electrochemical behavior of the “inactive” Li_2MnO_3 . *Electrochimica Acta*, 78:32–39, 2012.
- [41] Adrien Boulineau, Laurence Croguennec, Claude Delmas, and Francois Weill. Thermal stability of Li_2MnO_3 : from localized defects to the spinel phase. *Dalton Transactions*, 41(5):1574–1581, 2012.
- [42] Alastair D Robertson and Peter G Bruce. Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 . *Chemistry of Materials*, 15(10):1984–1992, 2003.
- [43] Michael M Thackeray, Sun-Ho Kang, Christopher S Johnson, John T Vaughey, Roy Benedek, and SA Hackney. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($m = \text{mn, ni, co}$) electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30):3112–3125, 2007.
- [44] CS Johnson, N Li, JT Vaughey, SA Hackney, and MM Thackeray. Lithium-manganese oxide electrodes with layered-spinel composite structures $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.33$) for lithium batteries. *Electrochemistry communications*, 7(5):528–536, 2005.
- [45] YS Meng, G Ceder, CP Grey, W-S Yoon, M Jiang, J Breger, and Y Shao-Horn. Cation ordering in layered $\text{o}3 \text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) compounds. *Chemistry of Materials*, 17(9):2386–2394, 2005.
- [46] S-H Park, S-H Kang, CS Johnson, K Amine, and MM Thackeray. Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries. *Electrochemistry communications*, 9(2):262–268, 2007.
- [47] Christopher S Johnson, Naichao Li, Christina Lefief, John T Vaughey, and Michael M Thackeray. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.7$). *Chemistry of Materials*, 20(19):6095–6106, 2008.
- [48] MM Thackeray, S-H Kang, CS Johnson, JT Vaughey, and SA Hackney. Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) for lithium batteries. *Electrochemistry communications*, 8(9):1531–1538, 2006.
- [49] J Bareno, M Balasubramanian, SH Kang, JG Wen, CH Lei, SV Pol, I Petrov, and DP Abraham. Long-range and local structure in the layered oxide $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 23(8):2039–2050, 2011.

- [50] Tsutomu Ohzuku, Masatoshi Nagayama, Kyoji Tsuji, and Kingo Ariyoshi. High-capacity lithium insertion materials of lithium nickel manganese oxides for advanced lithium-ion batteries: toward rechargeable capacity more than 300 mAhg⁻¹. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27):10179–10188, 2011.
- [51] Karalee A Jarvis, Zengqiang Deng, Lawrence F Allard, Arumugam Manthiram, and Paulo J Ferreira. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: evidence of a solid solution. *Chemistry of Materials*, 23(16):3614–3621, 2011.
- [52] CH Lei, J Bareno, JG Wen, I Petrov, S-H Kang, and DP Abraham. Local structure and composition studies of Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ by analytical electron microscopy. *Journal of Power Sources*, 178(1):422–433, 2008.
- [53] Haijun Yu, Ryo Ishikawa, Yeong-Gi So, Naoya Shibata, Tetsuichi Kudo, Haoshen Zhou, and Yuichi Ikuhara. Direct atomic-resolution observation of two phases in the Li_{1.2}Mn_{0.567}Ni_{0.166}Co_{0.067}O₂ cathode material for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(23):5969–5973, 2013.
- [54] CS Johnson, JS Kim, C Lefief, N Li, JT Vaughey, and MM Thackeray. The significance of the Li₂MnO₃ component in ‘composite’ xLi₂MnO₃·(1-x) LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ electrodes. *Electrochemistry Communications*, 6(10):1085–1091, 2004.
- [55] Haijun Yu, Hyunjeong Kim, Yarong Wang, Ping He, Daisuke Asakura, Yumiko Nakamura, and Haoshen Zhou. High-energy ‘composite’ layered manganese-rich cathode materials via controlling Li₂MnO₃ phase activation for lithium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(18):6584–6595, 2012.
- [56] Meng Gu, Ilias Belharouak, Jianming Zheng, Huiming Wu, Jie Xiao, Arda Genc, Khalil Amine, Suntharampillai Thevuthasan, Donald R Baer, Ji-Guang Zhang, et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries. *Acs Nano*, 7(1):760–767, 2012.
- [57] Jason R Croy, Kevin G Gallagher, Mahalingam Balasubramanian, Zonghai Chen, Yang Ren, Donghan Kim, Sun-Ho Kang, Dennis W Dees, and Michael M Thackeray. Examining hysteresis in composite xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂ cathode structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(13):6525–6536, 2013.
- [58] Nicolas Tran, Laurence Croguennec, Michel Ménétrier, François Weill, Ph Biensan, C Jordy, and Claude Delmas. Mechanisms associated with the “plateau” observed at high voltage for the overlithiated Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O₂ system. *Chemistry of Materials*, 20(15):4815–4825, 2008.

- [59] Atsushi Ito, Kaoru Shoda, Yuichi Sato, Masaharu Hatano, Hideaki Horie, and Yasuhiko Ohsawa. Direct observation of the partial formation of a framework structure for Li-rich layered cathode material $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ upon the first charge and discharge. *Journal of Power Sources*, 196(10):4785–4790, 2011.
- [60] Bohang Song, Zongwen Liu, Man On Lai, and Li Lu. Structural evolution and the capacity fade mechanism upon long-term cycling in Li-rich cathode material. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(37):12875–12883, 2012.
- [61] Adrien Boulineau, Loïc Simonin, Jean-François Colin, Emmanuel Canévet, Lise Daniel, and Sébastien Patoux. Evolutions of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ during the initial charge/discharge cycle studied by advanced electron microscopy. *Chemistry of Materials*, 24(18):3558–3566, 2012.
- [62] Christopher S Johnson, Naichao Li, Christina Lefief, and Michael M Thackeray. Anomalous capacity and cycling stability of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ electrodes ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) in lithium batteries at 50°C . *Electrochemistry Communications*, 9(4):787–795, 2007.
- [63] Ming Xu, Zhaoyong Chen, Huali Zhu, Xiaoyan Yan, Ling Jun Li, and Qunfang Zhao. Mitigating capacity fade by constructing highly-ordered mesoporous Al_2O_3 /polyacene double-shelled architecture in li-rich cathode materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015.
- [64] Ming Xu, Zhaoyong Chen, Lingjun Li, Huali Zhu, Qunfang Zhao, Lian Xu, Nanfa Peng, and Li Gong. Highly crystalline alumina surface coating from hydrolysis of aluminum isopropoxide on lithium-rich layered oxide. *Journal of Power Sources*, 281:444–454, 2015.
- [65] Wei He, Jiangfeng Qian, Yuliang Cao, Xinping Ai, and Hanxi Yang. Improved electrochemical performances of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for li-ion batteries. *RSC Advances*, 2(8):3423–3429, 2012.
- [66] Jinlong Liu, Mengyan Hou, Jin Yi, Shaoshuai Guo, Congxiao Wang, and Yongyao Xia. Improving the electrochemical performance of layered lithium-rich transition-metal oxides by controlling the structural defects. *Energy & Environmental Science*, 7(2):705–714, 2014.
- [67] Yan Jiang, Ze Yang, Wei Luo, Xian-Luo Hu, Wu-Xing Zhang, and Yun-Hui Huang. Facile synthesis of mesoporous $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foams with superior performance for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(30):14964–14969, 2012.

- [68] Mariyappan Sathiya, Gwenaëlle Rousse, K Ramesha, CP Laisa, Hervé Vezin, Moulay Tahar Sougrati, Marie-Liesse Doublet, D Foix, Danielle Gonbeau, W Walker, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nature materials*, 12(9):827–835, 2013.
- [69] Hideyuki Koga, Laurence Croguennec, Michel Ménétrier, Kaïs Douhil, Stéphanie Belin, Lydie Bourgeois, Emmanuelle Suard, François Weill, and Claude Delmas. Reversible oxygen participation to the redox processes revealed for $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6):A786–A792, 2013.
- [70] Jason R Croy, Kevin G Gallagher, Mahalingam Balasubramanian, Brandon R Long, and Michael M Thackeray. Quantifying hysteresis and voltage fade in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes as a function of Li_2MnO_3 content. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3):A318–A325, 2014.
- [71] Fulya Dogan, Brandon R Long, Jason R Croy, Kevin G Gallagher, Hakim Iddir, John T Russell, Mahalingam Balasubramanian, and Baris Key. Re-entrant lithium local environments and defect driven electrochemistry of li-and mn-rich li-ion battery cathodes. *Journal of the American Chemical Society*, 137(6):2328–2335, 2015.
- [72] Gianfranco Pistoia. *Lithium-ion Batteries: Advances and Applications*. Newnes, 2013.
- [73] David B Williams and C Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009.
- [74] Xiaodong Zou, Sven Hovmöller, and Peter Oleynikov. *Electron Crystallography: electron microscopy and electron diffraction*, volume 16. Oxford University Press, 2011.
- [75] Jinlong Liu, Long Chen, Mengyan Hou, Fei Wang, Renchao Che, and Yongyao Xia. General synthesis of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ nanomaterials by a molten-salt method: towards a high capacity and high power cathode for rechargeable lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48):25380–25387, 2012.
- [76] Mengyan Hou, Jinlong Liu, Shaoshuai Guo, Jun Yang, Congxiao Wang, and Yongyao Xia. Enhanced electrochemical performance of Li-rich layered cathode materials by surface modification with P_2O_5 . *Electrochemistry Communications*, 49: 83–87, 2014.

- [77] F Fauth, I Peral, C Popescu, and M Knapp. The new material science powder diffraction beamline at ALBA synchrotron. *Powder Diffraction*, 28(S2):S360–S370, 2013.
- [78] Anna Bergamaschi, Antonio Cervellino, Roberto Dinapoli, Fabia Gozzo, Beat Henrich, Ian Johnson, Philipp Kraft, Aldo Mozzanica, Bernd Schmitt, and Xintian Shi. The MYTHEN detector for X-ray powder diffraction experiments at the swiss light source. *Journal of synchrotron radiation*, 17(5):653–668, 2010.
- [79] Patrick J Phillips, Hakim Iddir, Daniel P Abraham, and Robert F Klie. Direct observation of the structural and electronic changes of Li_2MnO_3 during electron irradiation. *Applied Physics Letters*, 105(11):113905, 2014.
- [80] A Robert Armstrong, Michael Holzapfel, Petr Novák, Christopher S Johnson, Sun-Ho Kang, Michael M Thackeray, and Peter G Bruce. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, 128(26):8694–8698, 2006.
- [81] Meng Jiang, Baris Key, Ying S Meng, and Clare P Grey. Electrochemical and structural study of the layered, “Li-excess” lithium-ion battery electrode material $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{4/9}]\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 21(13):2733–2745, 2009.
- [82] KM Shaju, GV Subba Rao, and BVR Chowdari. Performance of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 48(2):145–151, 2002.
- [83] TA Arunkumar, Y Wu, and A Manthiram. Factors influencing the irreversible oxygen loss and reversible capacity in layered $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{M}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}$ and $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y$) solid solutions. *Chemistry of Materials*, 19(12):3067–3073, 2007.
- [84] AW Petrocelli and DL Kraus. The inorganic superoxides. *Journal of Chemical Education*, 40(3):146, 1963.
- [85] Harald Jakob, Stefan Leininger, Thomas Lehmann, Sylvia Jacobi, and Sven Gutewort. Peroxo compounds, inorganic. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [86] Joseph R Nelson, Richard J Needs, and Chris J Pickard. Calcium peroxide from ambient to high pressures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(10):6889–6895, 2015.

- [87] Sunny Hy, Wei-Nien Su, Jing-Ming Chen, and Bing-Joe Hwang. Soft X-ray absorption spectroscopic and raman studies on $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48):25242–25247, 2012.
- [88] Shuang Liu, L Xiong, and C He. Long cycle life lithium ion battery with lithium nickel cobalt manganese oxide (ncm) cathode. *Journal of Power Sources*, 261: 285–291, 2014.
- [89] AJ Smith and JR Dahn. Delta differential capacity analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(3):A290–A293, 2012.
- [90] B-C Park, H-B Kim, S-T Myung, K Amine, I Belharouak, S-M Lee, and Y-K Sun. Improvement of structural and electrochemical properties of AlF_3 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials on high voltage region. *Journal of power sources*, 178(2):826–831, 2008.
- [91] Sung-Kyun Jung, Hyeokjo Gwon, Jihyun Hong, Kyu-Young Park, Dong-Hwa Seo, Haegyeom Kim, Jangsuk Hyun, Wooyoung Yang, and Kisuk Kang. Understanding the degradation mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(1), 2014.
- [92] Hyejung Kim, Min Gyu Kim, Hu Young Jeong, Haisol Nam, and Jaephil Cho. A new coating method for alleviating surface degradation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material: Nanoscale surface treatment of primary particles. *Nano letters*, 15(3):2111–2119, 2015.
- [93] Jihyun Hong, Hee-Dae Lim, Minah Lee, Sung-Wook Kim, Haegyeom Kim, Song-Taek Oh, Geun-Chang Chung, and Kisuk Kang. Critical role of oxygen evolved from layered Li-excess metal oxides in lithium rechargeable batteries. *Chemistry of Materials*, 24(14):2692–2697, 2012.
- [94] C. T. Koch. *Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations*. PhD thesis, Arizona State University, January 2002.
- [95] Alpesh Khushalchand Shukla, Quentin M Ramasse, Colin Ophus, Hugues Duncan, Fredrik Hage, and Guoying Chen. Unravelling structural ambiguities in lithium- and manganese-rich transition metal oxides. *Nature Communications*, 6, 2015.
- [96] HaM Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969.
- [97] J Rodriguez-Carvajal. FULLPROF: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, volume 127. Toulouse, France:[sn], 1990.

- [98] M Casas-Cabanas, J Rodríguez-Carvajal, J Canales-Vázquez, Y Laligant, P Lacorre, and MR Palacín. Microstructural characterisation of battery materials using powder diffraction data: DIFFaX, FAULTS and SH-FullProf approaches. *Journal of Power Sources*, 174(2):414–420, 2007.
- [99] MMJ Treacy, JM Newsam, and MW Deem. A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 433 (1889):499–520, 1991.
- [100] E Levi, MD Levi, G Salitra, D Aurbach, R Oesten, U Heider, and L Heider. In situ XRD study of Li deintercalation from two different types of LiMn_2O_4 spinel. *Solid State Ionics*, 126(1):109–119, 1999.
- [101] SP Sheu, CY Yao, JM Chen, and YC Chiou. Influence of the LiCoO_2 particle size on the performance of lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 68(2): 533–535, 1997.
- [102] Jihyun Hong, Dong-Hwa Seo, Sung-Wook Kim, Hyeokjo Gwon, Song-Taek Oh, and Kisuk Kang. Structural evolution of layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ upon electrochemical cycling in a li rechargeable battery. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (45):10179–10186, 2010.
- [103] MM Thackeray, Y Shao-Horn, AJ Kahaian, KD Kepler, E Skinner, JT Vaughey, SA Hackney, et al. Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells. *Electrochem. Solid State Lett.*, 1(ANL/CMT/JA-29059), 1998.
- [104] Patrick Rozier and Jean Marie Tarascon. Review—li-rich layered oxide cathodes for next-generation li-ion batteries: Chances and challenges. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14):A2490–A2499, 2015.
- [105] Kiyoshi Kanamura, Hidetoshi Naito, Takeshi Yao, and Zen-ichiro Takehara. Structural change of the LiMn_2O_4 spinel structure induced by extraction of lithium. *J. Mater. Chem.*, 6(1):33–36, 1996.
- [106] Sébastien Patoux, Lise Daniel, Carole Bourbon, Hélène Lignier, Carole Pagano, Frédéric Le Cras, Séverine Jouanneau, and Sébastien Martinet. High voltage spinel oxides for li-ion batteries: From the material research to the application. *Journal of Power Sources*, 189(1):344–352, 2009.
- [107] Hideyuki Koga, Laurence Croguennec, Michel Ménétrier, Philippe Mannesiez, François Weill, and Claude Delmas. Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$. *Journal of Power Sources*, 236:250–258, 2013.

- [108] Debasish Mohanty, Sergiy Kalnaus, Roberta A Meisner, Kevin J Rhodes, Jianlin Li, E Andrew Payzant, David L Wood, and Claus Daniel. Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction. *Journal of Power Sources*, 229:239–248, 2013.
- [109] Zhonghua Lu and Jeff R Dahn. Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7):A815–A822, 2002.
- [110] Clare P Grey, Won-Sub Yoon, John Reed, and Gerbrand Ceder. Electrochemical activity of Li in the transition-metal sites of $\text{O}_3 \text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$. *Electrochemical and solid-state letters*, 7(9):A290–A293, 2004.
- [111] Bo Xu, Christopher R Fell, Miaofang Chi, and Ying Shirley Meng. Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study. *Energy & Environmental Science*, 4(6):2223–2233, 2011.
- [112] XQ Yang, X Sun, SJ Lee, J McBreen, S Mukerjee, ML Daroux, and XK Xing. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of the phase transitions in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode materials. *Electrochemical and solid-state letters*, 2(4):157–160, 1999.
- [113] D Ensling, G Cherkashinin, S Schmid, S Bhuvaneswari, A Thissen, and W Jaegermann. Nonrigid band behavior of the electronic structure of LiCoO_2 thin film during electrochemical li deintercalation. *Chemistry of Materials*, 26(13):3948–3956, 2014.
- [114] Qingsong Wang, Ping Ping, Xuejuan Zhao, Guanquan Chu, Jinhua Sun, and Chunhua Chen. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of power sources*, 208:210–224, 2012.
- [115] ZQ Deng and Arumugam Manthiram. Influence of cationic substitutions on the oxygen loss and reversible capacity of lithium-rich layered oxide cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14):7097–7103, 2011.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei den folgenden Personen:

Helmut Ehrenberg, für die Möglichkeit mir meinen Wunsch nach einer Promotion am TEM zu erfüllen und natürlich auch für das spannende Thema der Li-reichen Nanokomposite,

Björn Schwarz, für die hohe Leidensbereitschaft, die meine Arbeitsweise und Sturheit von ihm abverlangt hat und natürlich für die außerordentlich gute Betreuung und Zusammenarbeit, die Denkanstöße und nicht zuletzt das dumme Geschwätz,

Ljuba Schmitt, dafür dass sie meine Begeisterung für die Methode TEM ausgelöst hat und für die tolle Zeit im gemeinsamen Büro,

Ulrike Kunz, für ihre Hilfsbereitschaft und ihr unerschöpfliches Wissen um die Probenpräparation und Elektronenmikroskopie sowie die Kaffeepausen,

Hans-Joachim Kleebe, für die Nutzung der TEMs,

Florian Sigel, für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der elektrochemischen Charakterisierung,

Jinlong Liu, für die Synthese der hochwertigen Kathodenaktivmaterialien,

Alberto Viani, ohne den ich vermutlich nie eine vernünftige DIFFaX-Simulation bekommen hätte,

Kristian Nikolowski, für die Betreuung im ersten Jahr meiner Promotion,

Stefan Lauterbach, für die Hilfsbereitschaft während meiner ersten Versuche am 2100F.

Neben den ganzen Leuten, die direkt mit meiner Promotion in Verbindung stehen möchte ich auch noch folgenden Leuten danken:

Marina Zakhosheva, für die gemeinsame Zeit in Darmstadt und gleichzeitig die beste Zeit meines Lebens (soweit),

Den Boys: Markus Motzko, Paul Mundt, Philip Reckers und Mirko Weidner, für Kaffeepausen, Partys, das ausschweifende Studentenleben, gute Zeiten, gute Gespräche, Schlafmöglichkeiten, etc.

Florian Pforr, für die guten Zeiten im Büro und natürlich den 16:30h Keks,

Jean-Christophe Jaud, und die ganze Strukturforschung für diverse Grillabende und die lustigen Kaffeepausen

Hartmut Fueß, dafür, dass er meinen Wissenstand in Bezug auf historische Briefmarken, das Herzogtum Nassau und wie das Bier nach Japan kam deutlich erhöht hat!

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Lars Riekehr
Geburtstag: 08.03.1983
Geburtsort: Groß-Gerau
Nationalität: Deutsch

Schulausbildung:

1990-1994 Grundschule, Wilhelm-Arnoul-Schule, Mörfelden-Walldorf
1994-2000 Gymnasium, Carl-Schurz-Schule, Frankfurt am Main
2000-2001 Austauschjahr, Park-High-School, Livingston, Montana, USA
2001-2004 Gymnasium, Max-Eyth-Schule, Dreieich
2004 Abitur, Durchschnittsnote: 1,6

Zivildienst:

2004-2005 Jugendzentrum Mörfelden-Walldorf

Studium:

2005-2011 Studium der Materialwissenschaften,
Technische Universität Darmstadt
2011 Diplom, Note: sehr gut

Promotionsstudium:

2011-2016 Promotion im Fachbereich 11, Material- und Geowissenschaften,
Technische Universität Darmstadt
2016 Dokortitel, Note: 1,0